

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ
для детей

ХИМИЯ





Допущено Департаментом общего среднего образования Министерства образования Российской Федерации. (Письмо № 458/11-17 от 14.06.2000.)
Рекомендовано Международным центром обучающих систем (МЦОС) и международной кафедрой-сетью ЮНЕСКО/МЦОС в качестве учебного пособия. (Письмо № 95 от 08.0499)

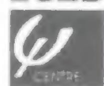
Аванта+

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ СОВЕТА ДИРЕКТОРОВ
ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ПРАВЛЕНИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
ГЛАВНЫЙ ХУДОЖНИК
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР ТОМА
ВЕДУЩИЙ НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР ТОМА
ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР ТОМА
МАРИЯ АКСЁНОВА ГЕОРГИЙ ХРАМОВ ВИКТОР ВОЛОДИН ЕЛЕНА ДУКЕЛЬСКАЯ АЛЕКСАНДР ЭЛИОВИЧ ИЛЬЯ ЛЕЕНСОН СВЕТЛАНА МАРТЫНОВА

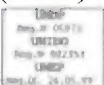


УДК 087.5:54(031) ББК 24я2 Э68





INTERNATIONAL CENTRE OF EDUCATIONAL SYSTEMS (ICES) МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР ОБУЧАЮЩИХ СИСТЕМ (МЦОС) CENTRE INTERNATIONAL DES SYSTEMES D'EDUCATION (CISE) INTERNATIONALES ZENTRUM FUR AUSBIDUNGSSYSTEME (IZAS)



МЕЖДУНАРОДНАЯ КАФЕДРА СЕТЬ ЮНЕСКО/МЦОС ***"ПЕРЕДАЧА ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ"***

Рекомендовано Международным центром обучающих систем (МЦОС) и международной кафедрой-сетью ЮНЕСКО/МЦОС в качестве учебного пособия.

Все тома, вышедшие в серии «Энциклопедия для детей", рекомендованы, Департаментом общего среднего образования Министерства образования Российской Федерации.

Ассоциация книгораспространителей Независимых Государств, Московский городской Дворец творчества детей и юношества, Московский детский фонд, Государственная республиканская детская библиотека наградили в конкурсе на лучшую книгу года издательское объединение «Аванта+» дипломом от 29.03.99 за лучший издательский проект года для детей и юношества.
За профессиональное издательско-полиграфическое исполнение «Энциклопедии для детей» Государственный комитет Российской Федерации по печати наградил «Издательский центр „Аванта + "» дипломом от 04.09.97.
Оргкомитет XI Московской Международной книжной ярмарки, Генеральная дирекция международных книжных выставок и ярмарок наградили издательское объединение <Аванта+» дипломом от 02.09.98 как победителя в номинации «Самый массовый познавательный проект 1998».
Энциклопедия для детей. Том 17 Химия. /Глав. ред. Э68 В. А. Володин. — М.: Аванта+, 2000. — 640 С: ил.
ISBN 5-8483-0027-5 (т. 17) ISBN 5-8483-0001-1
Серия «Энциклопедия для детей» представляет том «Химия» — увлекательное путешествие в мир веществ и их превращений. Книга знакомит с историей открытий, самыми современными теориями, а также с многочисленными областями практического применения химической науки, без которых немыслима сегодня повседневная жизнь человека.
В томе читатель найдет множество редких интересных фактов, до этого никогда не публиковавшихся в отечественных изданиях. Обширный фотоматериал, большая часть которого была подготовлена специально для тома «Химия», даёт наглядное представление о постановке разнообразных химических экспериментов. Статьи и дополнительные очерки, написанные талантливыми химиками-популяризаторами, позволяют оценить богатство химического знания, накопленного человечеством.
Книга адресована широкой читательской аудитории — от школьников, только начинающих изучать химию, до студентов, считающих эту науку своим призванием.
УДК 087.5:54(031) ББК 24я2

ISBN 5-8483-0027-5 (т. 17) ISBN 5-84830001-1

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ДЛЯ ДЕТЕЙ Т. 17. ХИМИЯ

Редактирование и корректура
С. Суставова — начальник отдела
М. Абросимова — старший редактор
Н. Алхимова — редактор
М. Колобина — редактор
Г. Полевичек — редактор
С. Барсукова — корректор
С. Комарова — корректор
А Русакова — корректор
С. Янышев — редактор проверки
Художественный редактор
М. Ефременко
Подбор иллюстраций
А. Пущина
М. Радина
К. Привезенцев
Изготовление оригинал-макета
К Иванов
Р. Сурин
Л. Харченко
А. Володарский
А. Кильдин
Помощник ответственного редактора
В. Предеина
Набор и считка
М. Кудрявцева —
начальник отдела
Ю. Антонова
Ю. Ашмарина
Н. Гольдман
О. Демидова
Н. Липатова
Т. Поповская
И. Самсонова
Ф. Тахирова
Е. Терёхина
Н. Шевердинская
О. Шевченко
Координатор
О. Горгун
Директор
по производству
И. Кошелев
Технолог производства
Т. Любцова
Художники
В. Бадалов
Н. Васильева
Н. Доброхотова
Т. Доброхотова-Майкова

А. Евдокимов
Ю. Левиновский
Е. Сурикова
С. Товстиади
А. Трошков
В. Челак
А. Шечкин
Ю. Юров
Фотографы
Г. Буланов М. Глазов
А. Дроздов Д. Жилин
И. Константинов Ю. Любцов И. Мухин И. Пискарёв
Фотографии
и изобразительные
материалы предоставлены
Российской национальной библиотекой; Музеем М. В. Ломоносова (Санкт-Петербург); Музеем-архивом Д. И. Менделеева при Санкт-Петербургском государственном университете; агентством «Фото ИТАР-ТАСС»; научной библиотекой МГУ; журналом «Звездочёт»; Политехническим музеем; Институтом истории естествознания и техники; Всероссийской государственной библиотекой иностранной литературы имени М. И. Рудомино
Суперобложка
Ю. Юров
В. Бадалов
Шмуцтитулы
Е. Дукельская
«Аванта+» благодарит за помощь
в подготовке издания
Химический факультет
Московского государственного
университета
им. М. В. Ломоносова,
Н. П. Абдулатипову, А. И. Жирова,
Л. П. Шадскую, С. С. Чуранова,
А. Л. Близнюкова

В СЕРИИ «ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ДЛЯ ДЕТЕЙ» ВЫШЛИ В СВЕТ ТОМА:



«Всемирная история»



«Биология»



«География»



«Геология»



«Математика»



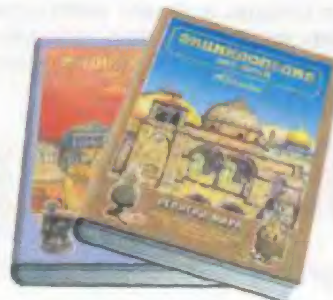
«История России» (часть 1)

«История России» (часть 2)

«История России» (часть 3)



«Языкознание. Русский язык»



«Религии мира» (часть 1)

«Религии мира» (часть 2)



«Астрономия»



«Русская литература» (часть 1)

«Русская литература» (часть 2)



«Россия: физическая и экономическая география»



«Искусство» (часть 1)

«Искусство» (часть 2)



«Страны. Народы. Цивилизации»



«Техника»



«Всемирная литература» (часть 1)



«Химия»



«Физика» (часть 1)



«Физика» (часть 2)

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Нас радует, что в адрес издательского объединения «Аванта+» приходит множество читательских писем. Нам хотелось бы сделать сотрудничество с Вами ещё более плодотворным. Нам важно знать Ваше мнение, поскольку мы создаём эту книгу для Вас. Пожалуйста, пишите нам о том, что Вам понравилось и особенно заинтересовало в статьях, показалось удачным в подходе к изложению

материала или в оформлении книги. Мы будем благодарны также за любые критические замечания. Давайте подумаем вместе, как сделать «Энциклопедию для детей» необходимой и любимой книгой в каждом доме.

«Аванта+» осуществляет доставку почтой «Энциклопедии для детей» по России. Мы будем рады оказать Вам услугу, выполнив заказ на приобретение книг. Вы можете заказать все вышедшие в свет тома. Запросы об условиях доставки книг почтой направляйте по адресу: 123022, Москва, а/я 73, «Центр доставки „Аванта+"». Наш неизменный принцип — надёжность и постоянство, и это уже оценили многие читатели.

Фирменные магазины «Аванта+» — это:

— широкий ассортимент обучающей и развивающей литературы;

— розничная продажа «Энциклопедии для детей»;

— подписка на «Энциклопедию для детей» и продажа по абонементам вышедших томов.

Напоминаем, что подписка на многотомную «Энциклопедию для детей» даст Вам возможность получать вновь выходящие и ранее выпущенные тома серии по льготным ценам. Подписка на все тома «Энциклопедии для детей» продолжается. Адреса магазинов «Аванта+»: Москва, ул. 1905 года, д. 8; Ореховый бульвар, д. 15, «Галерея Водолей», 2-й этаж (ст. м. «Домодедовская»).

Телефоны:

в Москве: (095) 259-2305, 259-5412 (для справок);

(095) 259-7627, 259-6052 (оптовая продажа);

(095) 259-6044, 259-4171 (бесплатная доставка по указанному адресу в Москве от 5 книг серии «Энциклопедия для детей»);

в Санкт-Петербурге: (812) 567-2746, 567-3671 (оптовая продажа, подписной пункт).

В серии «Энциклопедия для детей» вышли в свет тома:
«Всемирная история», «Биология», «География»,
«Геология», «История России» (части 1, 2 и 3),
«Религии мира» (части 1 и 2), «Искусство» (части 1 и 2),
«Астрономия», «Русская литература» (части 1 и 2),
«Языкознание. Русский язык», «Математика»,
«Россия: физическая и экономическая география»,
«Страны. Народы. Цивилизации», «Техника»,
«Всемирная литература» (часть 1),
«Физика» (части 1 и 2), «Химия».

Планируется выпуск томов:
«Всемирная литература» (часть 2)
«Искусство» (часть 3),
«Человек»,
«Спорт»,
«Общество».

«Аванта+» несёт ответственность за научный и художественный уровень томов серии «Энциклопедия для детей». Чтобы отличить «Энциклопедию для детей» издательского объединения «Аванта+» от энциклопедических серий других издательств, обращайте внимание на товарный знак на титульных листах томов:



Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. Книга издаётся в суперобложке.

Изд. лиц. № 066781 от 21.07.99- Подписано в печать 19.09.2000. Формат 84x 108/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Гарамон». Печать офсетная. Усл. печ. л. 67,20. Тираж 20 000 экз. доп. Заказ № 123.

ЗАО «Дом Книги „Аванта+"». 109472, Москва, Ташкентская ул., д. 24, корп. 1, стр. 1.

Отпечатано с готовых диапозитивов в Государственном ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Московском предприятии «Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. 113054, Москва, Валовая, 28.

К ЧИТАТЕЛЮ

Самое интересное в окружающем нас мире — это то, что он очень сложно устроен, и к тому же постоянно изменяется. Каждую секунду в нём происходит неисчислимое множество химических реакций, в результате которых одни вещества превращаются в другие. Человек сделал вдох — и в организме начались реакции окисления органических веществ. Он сделал выдох — и в воздух попал углекислый газ, который затем поглотится растениями и в них превратится в углеводы. Некоторые реакции мы можем наблюдать непосредственно, например ржавление железных предметов, свёртывание крови, сгорание автомобильного топлива, образование льда. Однако подавляющее большинство химических процессов остаются невидимыми, но именно они определяют свойства окружающего мира. Чтобы управлять превращениями веществ, необходимо как следует разобраться в природе подобных реакций. Для этого и нужна химия.

Современная химия — фундаментальная система знаний, основанная на богатом экспериментальном материале и надёжных теоретических положениях. Химия занимает центральное место среди наук о природе и обладает фантастической созидательной силой. На сегодняшний день известно почти 20 млн. органических и около полумиллиона неорганических веществ. Часть из них (кислород, вода, белки, углеводы, нефть, золото и др.) дана нам природой в готовом виде, другую часть (например, асфальт или искусственные волокна) человек получил путём небольшой модификации природных веществ. Но самую большую группу составляют вещества, которых раньше вообще не существовало, и человек синтезировал их самостоятельно. В этом и заключается уникальность химии: она не только изучает то, что дано природой, но и сама постоянно создаёт для себя всё новые и новые объекты исследования. В этом отношении химии нет равных среди других наук.

Каждое из химических веществ имеет своё внутреннее строение и может вступать в сотни разнообразных реакций. Эти два аспекта взаимосвязаны. Внутреннее строение определяет химические свойства, а по химическим свойствам, в свою очередь, часто можно судить об устройстве вещества. Даже самые простые молекулы имеют весьма сложное

строение, поскольку состоят из большого числа частиц. Скажем, в молекулу воды входит целых тринадцать частиц — три ядра и десять электронов. Строение любой молекулы представляет собой неисчерпаемый источник знаний и открытий.

Химики умеют не только изменять свойства природных веществ, но и конструировать абсолютно новые вещества с заранее заданными свойствами. Это направление называется молекулярным дизайном. В самом конце XX в. появилась возможность конструировать даже химические реакции, подавая энергию в определённые участки молекулы и по выбору разрывая те или иные химические связи.

Химические наблюдения и знания о веществах и их превращениях человечество накапливало на протяжении тысячелетий. И во все времена задачей практической химии было укрощение вещества для блага человека. Существование человечества на рубеже тысячелетий немыслимо без химии и всего того широчайшего спектра продуктов, которые могут быть получены только при помощи химических технологий. Часто с химией связывают глобальное загрязнение окружающей среды, сопутствующее многим промышленным процессам, создание химического оружия, наркотиков и другие сомнительные достижения «химических гениев». Всё это послужило причиной возникновения к концу XX в. настоящей хемофобии. Однако не стоит забывать, что химическое знание само по себе не может быть плохим или хорошим — оно только мощный инструмент, а результат работы зависит от того, в чьих руках этот инструмент окажется. Пользуясь одними и теми же законами, можно придумать новую технологию синтеза наркотиков или ядов, а можно — новое лекарство или новый строительный материал. Поэтому в химии чрезвычайно важна личность человека: заниматься химией должны только высокообразованные, глубоко порядочные и интеллектуально развитые профессионалы. Мир веществ — мир разнообразный, причудливый и таинственный. Эта книга —

лишь беглый взгляд, крошечная часть очень древней и одновременно бесконечно юной науки химии. Знакомьтесь, удивляйтесь, влюбляйтесь!



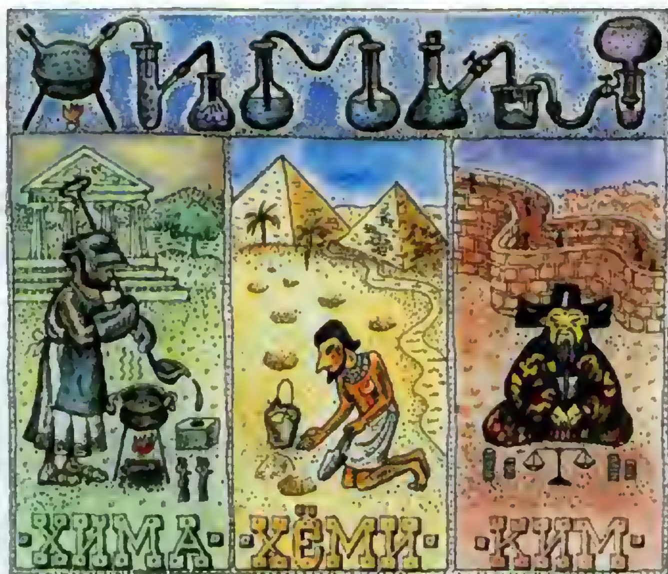

ВЕЛИКОЕ ПОЗНАНИЕ МАТЕРИИ



НАУКА О ВЕЩЕСТВЕ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СЛОВА «ХИМИЯ»

Едва ли удастся точно установить, когда возникло слово «химия» и какой смысл в него первоначально вкладывался. Немало историков химии предлагали свои гипотезы, однако единое мнение так и не сформировалось.



Термины «химия», «химик» прочно вошли в научную литературу, в монографии и учебники уже с начала XVII в. На разных европейских языках слово «химия» имеет сходное звучание: chemistry — на английском, Chemie — на немецком, chimie — на французском, chimica — на итальянском, quimica — на испанском и португальском, kemi — на шведском и датском, и даже на турецком химия — kimya. Обратите внимание: все слова содержат корень «хем» или «хим». Не послужит ли это обстоятельство исходным пунктом в попытках найти ключ к объяснению происхождения термина «химия»?

Именно так и рассуждали историки. Как отмечали одни из них, слово «химия» созвучно некоторым словам древнегреческого языка. Например, «химос», или «хюмос», означало «сок»; это название встречается в рукописях, содержащих сведения по медицине и фармации. «Хима», или «хюма», переводится как «литьё». Не резонно ли предположить, что изначальная «химия» была «искусством литья и плав-

ки металлов»? А вот «химевсис» значит «смешивание» — необходимая операция во многих химических процессах Так что и это слово вполне могло стать предтечей.

Другие исследователи родиной понятия «химия» считали Древний Египет. Слово «хёми» («хюми») употреблялось как наименование самой страны и, кроме того, обозначало чернозём — почву, содержащую плодородный нильский ил. (Любопытно, что похожее слово «гумус» в латинском языке значит «почва».) Этой точки зрения придерживались знаменитый французский химик Марселен Бертло, немало потрудившийся на ниве истории науки, и его последователи. Они утверждали, что «химия» была областью знаний, к которой относилось изучение земных недр.

Высказывалось и такое «экзотическое» предположение: «химия» происходит от древнекитайского «ким» — «золото».

По-видимому, термин «химия» в более или менее современном произношении — «химейа» — впервые употребил греческий философ и естествоиспытатель Зосима Панополитанский (он родился в египетском городе Панополисе) во второй половине IV в. Этим термином Зосима обозначал процессы «настаивания», «наливания».

КАКИЕ БЫВАЮТ ХИМИИ

Сколько химий существует на свете? Одна, разумеется. Одна — как самостоятельная часть естествознания. Ну а как же неорганическая, органическая, физическая, аналитическая химия? Всё это — разделы химии, и каждый из них имеет свой предмет исследования. Написано множество книг, посвящённых именно этим конкретным разделам. В химических учебных заведениях по ним читают отдельные курсы лекций.

Эту «четвёрку» принято считать фундаментальной основой современной классификации химических наук. Между тем история химии свидетельствует: четыре химические «глыбы» постоянно раскалывались на более мелкие «фрагменты». По-научному этот процесс называется *дифференциацией* (от *лат.* differentia — «различие»).

В неорганической и органической химии дифференциация происходила сообразно материальным объектам исследования. Так, в неорганической химии возникали подразделы, задача которых состоит в изучении либо отдельных классов соединений, либо химии конкретных элементов или определённых их совокупностей. На-
пример, химия кислот, химия оснований, химия карбидов, химия гидридов, химия редкоземельных элементов, химия трансурановых элементов, химия благородных газов, химия фосфора, химия фтора, химия кремния... В органической химии чётко выделяются области исследований соединений, относящихся к различным классам: химия алициклических, ароматических, гетероциклических соединений; химия терпенов, природных соединений; нефтехимия и т. п. Это не дробление «ради удобства», а насущная познавательная необходимость.

Сложно сказать, до каких пределов может дойти дифференциация. Достаточно констатировать: химия стала многоликим и многоруким организмом. Её любят сравнивать с деревом, которое постоянно ветвится.

С двумя другими фундаментальными химиями — физической и аналитической — дело обстоит сложнее. Физическая химия исторически



9

ХИМИЯ И «ИНФОРМАЦИОННЫЙ ВЗРЫВ»

Даже полтора столетия назад молодая наука химия развивалась довольно быстро. Некоторые факты успевали устареть к тому времени, когда становились известны широкому кругу исследователей. Но ещё существовала реальная возможность следить за всеми успехами химии. Правда, такое оказывалось под силу лишь очень немногим учёным. Среди них был шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус. На протяжении почти 30 лет он публиковал «Ежегодные сообщения», стремясь отразить в них с максимальной полнотой достижения химических исследований в разных странах. Каждое издание служило своеобразной энциклопедией химических сведений и фактов, добытых за год. Незадолго до кончины, в 1847 г., Берцелиус прекратил свой подвижнический труд. Не только из-за возраста и болезней. Просто он уже не поспевал за новыми открытиями...

В XVII — XVIII вв. об уровне химических знаний, о важнейших научных представлениях и наблюдениях можно было узнать из солидных фолиантов, таких, например, как «Курс химии» (1675 г.) французского учёного Никола' Лемери. Отдельные сведения по химии публиковались в немногочисленных научных журналах. Первый специальный журнал, публиковавший статьи по химии, был основан в 1778 г. в Германии.

Со второй половины XIX в. начали выходить журналы, посвящённые конкретным областям химии. Новые химические издания стали своего рода зеркалом тех процессов, которые происходили в химии, — дифференциации, гибридизации и интеграции. В 1990 г. в мире выходило более 14 тыс. журналов, содержащих статьи по химии. Ежегодно появляется около 700 тыс. публикаций, посвящённых химическим исследованиям.

Рост числа периодических изданий по химии с годами всё более и более осложняет знакомство с ними. Они выходят на разных языках, а далеко не всякий химик — полиглот. Кроме того, множество сведений по химии печатается в журналах, посвящённых иным научным дисциплинам. Ещё в XIX в. возникли первые реферативные журналы, содержащие обзор публикаций по какой-либо отрасли науки или техники. В 1907 г. увидел свет первый номер всемирно известного американского журнала «Chemical Abstracts». В нашей стране с 1953 г. издаётся реферативный журнал «Химия».

Досадно заново «открывать Америку». Поэтому, приступая к новым исследованиям, химик должен чётко представлять, что уже сделано в данной области и не грозит ли ему «повторение пройденного». Первым делом он просматривает последние номера реферативных журналов, потом продолжает свой поиск, двигаясь назад по шкале времени. И если спустя определённый срок удаётся составить удовлетворительное досье по интересующему вопросу — исследователь с лёгким сердцем перешагнёт порог лаборатории.

Это, конечно, идеальная картина. Так бывает, только далеко не всегда. Часто намного легче провести эксперимент без предварительной «литературной подготовки». Ведь на разыскание информации в реферативных и прочих журналах может уйти гораздо больше времени, нежели на саму работу. Собственно, удивляться тут особенно и нечему. Ещё в 1975 г. было подсчитано: каждую минуту в мире публикуется одна работа по химии. То есть 60 работ за час, 1440 — за сутки. Пусть каждая из них — всего лишь двухстраничная статья. Следовательно, 2880 страниц печатного текста ежесуточно добавляется к мировым анналам химических сведений. Нужны ли здесь комментарии? Столь стремительный рост информации не в силах оперативно отразить ни один реферативный журнал.

«Информационный взрыв» — так определяют ситуацию, сложившуюся ныне во всех без исключения областях науки и техники. Его влияние на жизнь современного общества ещё не проанализировано должным образом. Как оно проявится в будущем, мы пока точно не знаем.

Были времена, когда химики могли жаловаться на недостаток информации — теперь они задыхаются от её избытка. Но ничто не остановит развития химии, и потому нужно искать выход из положения.

Помогают экспресс-информации по отдельным химическим дисциплинам — издания вроде ежедневных специализированных химических газет. Призваны на службу персональные компьютеры. Они хранят в своей памяти многие сведения и библиографию по вопросам, интересующим исследователя. Электронную версию имеют и некоторые химические журналы. Если хотите, это ещё одна характерная черта современной химической науки.



Титульный лист «Ежегодных сообщений об успехах химии и физики» Й. Я. Берцелиуса. Издание 1832 г.

складывалась из разных «мозаичных кусочков» знания. Исследование тепловых эффектов химических реакций породило термохимию. Химические процессы, идущие под действием электрического тока, вызвали к жизни электрохимию. Большинство реакций протекает в жидкой среде — отсюда учение о растворах. Физические идеи помогли изучать скорости и механизмы химических реакций. Так сформировалась химическая кинетика. Добавим сюда химическую термодинамику — одну из теоретических основ химии. Совокупность всех этих дисциплин и именуется теперь физической химией.

О статусе аналитической химии спорят до сих пор. Является ли определение химического состава веществ самостоятельной областью знания, со своими теориями и методами, или же аналитика не более чем «служанка» других химий?

Без тщательного, точного анализа химия слепа. Любой химический синтез проверяется анализом. Ничтожные доли примесей в сверхчистых веществах, требующихся для самых современных технологий, определяются с помощью аналитических методов.
В недрах аналитической химии родилась новая дисциплина — химическая диагностика: совокупность методов, позволяющих непрерывно определять различные характеристики протекающих химических процессов и образующихся веществ. Роль диагностов исполняют специальные датчики — химические сенсоры. Их возможности очень широки. Так, на основе химических сенсоров создан прибор, позволяющий устанавливать присутствие около 100 различных газов в смесях.
Свои многочисленные методы аналитика заимствовала и из химии, и из физики. Сегодня на первом плане — методы физические. Прежде всего это методы оптической спектроскопии (в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях); рентгеноструктурный анализ; радиоспектрометрия (электронный и ядерный магнитный резонанс); масс-спектрометрия; метод радиоактивных индикаторов; радиоактивационный анализ...
Неорганическую и органическую химии часто называют просто «неорганика» и «органика». Традиционно принято считать: сфера интересов неорганической химии — все элементы периодической системы, органика же занимается миллионами соединений углерода (лишь очень немногие производные углерода относятся к неорганическим веществам). Без углерода нег органических соединений. В их состав входят ещё несколько элементов — водород, азот, кислород (вместе с углеродом они называются органогенами), а также сера, галогены, фосфор и некоторые другие.
Неорганика — старейшая из химических наук Ещё в XVIII столетии она существовала под именем минеральной химии. Органическая химия значительно моложе. Как самостоятельный раздел химии она сложилась лишь в первой четверти XIX в.
И всё же нельзя провести абсолютно чёткую границу между неорганической химией и органической. Вот, например, простенькое соединение — синильная кислота HCN. Куда её относить: к органическим или неорганическим веществам? Поскольку она целиком состоит из элементов-органогенов, то, пожалуй, к первым. Однако её соли, цианиды, издавна считались принадлежностью неорганической химии. И это далеко не единственный случай, когда органическая и неорганическая химии открывают свои границы друг другу.



Четыре химии.



На их «перекрёстках» возникли две самостоятельные химические дисциплины. Во-первых, координационная химия — химия комплексных соединений, многие из которых содержат органические фрагменты (лиганды). Во-вторых, химия элементоорганических соединений (в том числе металлоорганических). Это пример так называемых гибридных химических дисциплин. Понятие гибридизации широко употребляется в современной классификации наук. Различные сферы исследований сливаются, порождая ранее не существовавшие. Так появились на свет радио-
химия, радиационная химия, плазмохимия и многие другие.

Но ведь и это ещё не всё. Известны обширные области знаний, которые стали результатом взаимодействия разных естественных наук. Подобное взаимодействие принято называть *интеграцией* (от *лат.* integratio — «восстановление», «восполнение»). Среди «интегральных» наук старейшие и самые заслуженные — геохимия и биохимия. Последняя в настоящее время находится на острие научного познания, причём из неё уже успели выделиться биоорганическая и бионеорганическая химии.

КАК РАЗЛОЖИТЬ ИСТОРИЮ «ПО ПОЛОЧКАМ»?

Предпосылки к становлению химии как самостоятельной научной дисциплины сформировались в XVII — первой половине XVIII в. В то время появились и первые труды, посвященные её истории. Их авторы стремились выяснить, как происходило накопление и развитие химических знаний.

«Нельзя по собственному усмотрению перекраивать бесшовные одежды истории» — казалось бы, этот афоризм, принадлежащий Оноре де Бальзаку, трудно оспорить. Однако в исторических трудах мы постоянно встречаем термины «эпоха», «этап», «период». Единое историческое целое «разрезается» на отдельные временные интервалы. Такой методологический приём необходим — исторический анализ невозможно провести без привязки к определённым промежуткам времени.

Немецкий учёный Герман Копп не принадлежал к числу крупнейших химиков XIX в. А вот среди историков химии он занимает почётное мес-



то. Копп — автор четырёхтомной монографии «История химии» (1843— 1847 гг.), классического труда, прослеживающего эволюцию химических знаний с древности до середины XIX в. По мнению Коппа, развитие химии на разных этапах проходило под влиянием определённой руководящей идеи. Он выделял пять таких этапов: эпоха накопления эмпирических знаний без попыток их теоретического объяснения (с древнейших времён до IV в. н. э.); алхимический период (IV — начало XVI в.); период ятрохимии, т. е. «химии врачевания» (вторая четверть XVI — середина XVII в.); период создания и господства первой химической теории — теории флогистона (середина XVII — третья четверть XVIII в.); период количественных исследований (последняя четверть XVIII - 40-е гг. XIX в.).

Другие учёные, отдавая должное периодизации Коппа, предлагали свои способы раскладывания истории «по полочкам». Каждый автор вправе иметь собственные взгляды по части способов «перекройки одежд».

И нам потребуется расставить определённые вехи. Это поможет чётче обрисовать закономерности возникновения, становления и развития химических знаний. Тем более что начиная с XVII в. история химии обнаруживает удивительную особенность: как раз на рубежах столетий в химической науке совершались революционные изменения, обусловленные фундаментальными достижениями в области эксперимента и теории. Химия как бы облачалась в новые одежды: знания переходили на более высокий качественный и количественный уровень.

ХИМИЯ С ДРЕВНИХ ВРЕМЕН ДО XVII ВЕКА

В НАЧАЛЕ БЫЛО... ДЕЛО

Когда именно родилась химия? И не химия даже, а первоначальное химическое знание? Искать ответ не имеет смысла. Ведь уже первобытный человек, используя огонь для приготовления пищи, приобретал первые элементарные «химические навыки»...

Возникновению химии, как и других естественных наук, способствовали прежде всего потребности практики. Люди постоянно накапливали сведения о различных химических процессах (горении, растворении и др.) и широко применяли их. Выплавка металлов, приготовление красителей и косметических средств, изготовление стекла, керамической посуды и строительных материалов (кирпича), хлебопечение, виноделие — вот далеко не полный перечень древнейших областей приложения химических знаний. Разработку и использование различных методов,

приёмов и рецептов в практических целях историки науки объединяют под названием «ремесленная химия». Герман Копп выделял в истории развития химии и особый, алхимический этап, растянувшийся более чем на десять столетий.

Аптекарь. Пекарь. Гравюры Ж. Аммана. 1568 г.
13

НАЧАЛО ХИМИИ

В 60-х гг. XX в. поразительные археологические находки были сделаны в Южной Турции. В неолитическом поселении Чатал-Хююк (VII—VI тысячелетия до н. э.) обнаружено много изделий из меди и свинца, а также остатки плавильных печей. Само поселение, в котором обитали более 7 тыс. жителей, состояло из хорошо спланированных жилых домов и грандиозных культовых сооружений. Сохранились сложные многоцветные настенные росписи, выполненные минеральными красками. Существование столь древнего поселения с развитой культурой позволяет считать, что люди обладали определёнными химическими знаниями не менее 10 тыс. лет назад.

Из металлических предметов, найденных в Южном Междуречье, при раскопках города Ура, самый древний относится к IV тысячелетию до н. э. Это наконечник копья, сделанный из меди с примесью мышьяка и цинка. В Уре найдены и стеклянные бусы того же времени.



Лошадка. Поздний бронзовый век (около XIV в. до н. э.). Раскопки в городе Мцхета. Грузия.

«Старейшие» египетские стеклянные бусы относятся к 2500 г. до н. э.

В 1872 г. в Фивах обнаружен древнеегипетский папирус XVI в. до н. э. — так называемый «Папирус Эберса» (по имени нашедшего его немецкого египтолога Георга Эберса). Он содержит рецепты изготовления лекарственных средств. Здесь описаны операции вываривания, настаивания,

выжимания, сбраживания, процеживания растительного сырья. В Мемфисе был найден «Папирус Бругша» (XIV в. до н. э.), в котором также собраны фармацевтические рецепты. Две эти рукописи можно считать наиболее древними химическими текстами.



Фрагмент «Папируса Эберса». XVI в. до н. э.

ВРЕМЯ, НЕ ПОТЕРЯННОЕ НАПРАСНО

Оглядываясь на предшествующую историю развития знаний, просвещённый XVIII век нередко становился высокомерным. «Я не берусь оценить вред, который нанесли эти мошенники-алхимики...



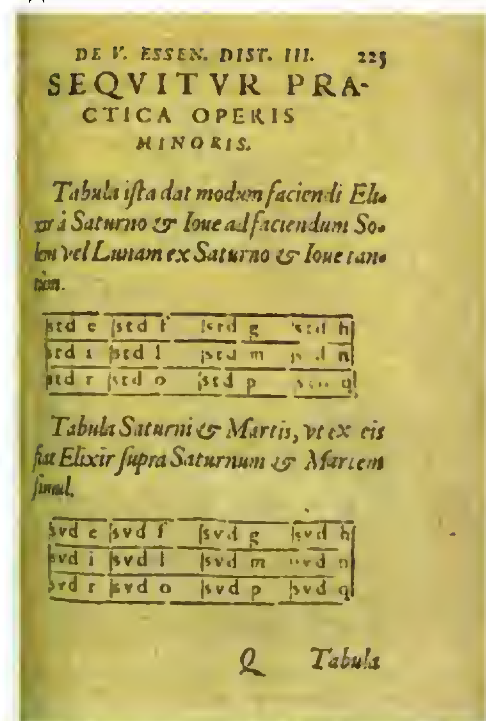
Карикатура на алхимиков. С гравюры XVI в.

Позволю себе только заметить, что со времён Парацельса в нашем отечестве не было ни одной войны, которая бы причинила столько зла, сколько эти люди» — такой гневной тирадой разразился в 1734 г. немецкий химик Георг Шталь. Подобных «мошенников» в современной ему Европе было немало. Герман Копп приводит любопытный куплет из песенки, относящейся примерно к 30-м гг. XVIII в.:

Алхимиком ныне хочет
быть всяк: Юнец, и старик,
и круглый дурак, Придворный советник,
цирюльник, солдат, Монах, и священник, и адвокат.

«К счастью, с алхимией химия не имеет ничего общего, кроме имени, но это ей так же неприятно, как умной и рассудительной, но мало известной дочери носить имя матери,

прославившейся своими причудами и нелепостями» — эти слова принадлежат современнику Шталя французскому химику Пьеру Макёру.
А вот мнение знаменитого химика XIX столетия Юстуса Либиха: «Каждая гипотеза, которая ведёт к осуществлению экспериментов, поддерживает в человеке упорство, развивает мысль. Такие гипотезы — большое достижение науки. Алхимия есть не что иное, как химия. То, что алхимию постоянно путают с попытками получить золото химическим путём... величайшая несправедливость».
Как говорится в подобных случаях: кому верить и чему верить? И что, собственно, представляла собой «алхимическая гипотеза»?
Среди металлов, известных в древности (золото, серебро, ртуть, медь, железо и некоторые другие), «совершенным» считалось только золото (в меньшей степени серебро), прочие относились к числу «несовершенных». Полагали, что в земных недрах сначала образуются именно их руды. Затем в рудах происходит постепенное «облагораживание» металлов, которые в конце концов превращаются в золото.
Так нельзя ли искусственным путём ускорить процесс облагораживания? Это стало руководящей идеей алхимических исканий. Алхимики посвящали свои исследования поиску


DE V. ESSEN. DIST. III. 225

SEQVITVR PRACTICA OPERIS MINORIS.

Tabula iſta dat modum faciendi Elixir à Saturno & Ioue ad faciendum Solem vel Lunam ex Saturno & Ioue tantùm.

ſtd e	ſtd f	ſtd g	ſtd h
ſtd i	ſtd l	ſtd m	ſtd n
ſtd r	ſtd o	ſtd p	ſtd q

Tabula Saturni & Martis, vt ex eis fiat Elixir ſupra Saturnum & Martem ſimul.

ſvd e	ſvd f	ſvd g	ſvd h
ſvd i	ſvd l	ſvd m	ſvd n
ſvd r	ſvd o	ſvd p	ſvd q

Q *Tabula*

Таблица сочетания веществ из сборника сочинений Раймунда Луллия. Издание 1566 г.

ПЛИНИЙ СТАРШИЙ

(23 или 24—79)

«Не было такого места, которое он считал бы неудобным для учёных занятий, и не было такого времени, которым он бы не воспользовался для чтения и письма» —так говорил о Плинии Старшем, выдающемся древнеримском учёном, его не менее знаменитый племянник, писатель Плиний Младший.
В юные годы Гаю Плинию Секунду выпала судьба стать легионером. Он участвовал во многих сражениях, побывал в разных уголках Европы; довелось ему служить и в Африке.
Удивительная наблюдательность и редкая любознательность были присуши Плинию с детства. У него рано возникла потребность описывать увиденное и услышанное. Мы никогда не узнаем, сколько всего сочинений ему принадлежало. Он посвящал труды военному искусству, риторике, грамматике. Но более всего Плиний любил историю. Сохранились сведения, что он написал 31-томную «Историю своего времени». Однако она, как и многие другие творения Плиния, до нас не дошла.

К счастью, достоянием человечества является «Естественная история» — своего рода первая энциклопедия естествознания. Чтобы создать её, нужно было обладать обширнейшими познаниями. И Плиния с полным основанием можно отнести к той категории учёных, которых потом стали называть энциклопедистами. Много столетий «Естественная история» служила важным источником, откуда европейцы черпали сведения о материальном мире.

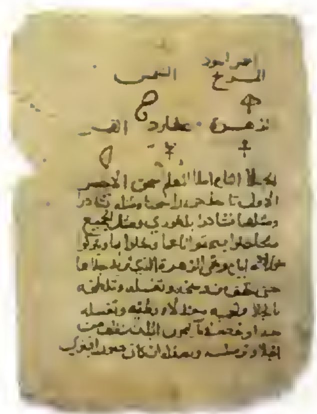
Сочинение составили 36 книг. В них Плиний раскрывает картину мироздания. Так, как её представляли римские и греческие философы и естествоиспытатели. Такой, какой она рисовалась ему самому. В первую книгу вошли сведения об астрономических и физических наблюдениях. Следующие четыре посвящены географии. Отдельная книга отведена человеку, четыре — животному царству, восемь — описанию растительного мира. Далее в двенадцати книгах речь идёт о лекарственных средствах растительного и животного происхождения.

Заключительная «серия» из шести книг содержит исчерпывающие по тем временам данные о неорганической природе, о происхождении в земных недрах минералов и металлов. Оказывается, уже тогда люди имели представления о сере, кварце, киновари, гипсе, меле, алебастре. Были знакомы со свойствами золота, серебра, меди, ртути, железа, олова. Использовали такие вещества, как купорос, свинцовые белила и некоторые другие соединения. Кроме того, Плиний описал различные химические процессы и операции.

Плиний Старший первым взял на себя труд собрать и обобщить всё то, что знали его современники и что в будущем стало предметом химических исследований. Почти два тысячелетия минуло с тех пор. А потому не вправе ли мы считать, что в XXI в. наука химия может отметить своеобразный 2000-летний юбилей?



Аппарат для перегонки (дистилляции). Из арабской рукописи «Получение философского камня». XIII в.



Страница из арабского трактата по алхимии. XIII в.

пути превращения неблагородных металлов в золото. Считалось, что осуществить желаемый процесс можно с помощью так называемого философского камня.

Идея «златоделия» — «священного тайного искусства» — возникла в Египте в III—IV вв. Затем перекочевала на Аравийский полуостров и положила начало арабской алхимии. Арабы ввели и само название, добавив к греко-египетскому «химия» частицу «ал-». Не ограничиваясь лишь стремлением к облагораживанию металлов, они приблизили «тайное искусство» к практическим потребностям. Так, алхимик Джабир ибн Хайян (около 721 — около 815) впервые получил нашатырный спирт, растворы серной и азотной кислот; Абу Али ибн Сина (латинизированное имя — Авиценна; около 980—1037) был выдающимся врачом.

В Западную Европу алхимия начала проникать в XII в. Арабские алхимические сочинения переводились на латинский язык. Химера лёгкого обогащения увлекала многих. Искать философский камень и придумывать способы искусственного приготовления золота принимались люди, принадлежавшие к самым разным классам и сословиям (вспомним куплет из песенки) и зачастую не имевшие никакой научной подготовки. «Священное тайное искусство» становилось сферой деятельности всевозможных шарлатанов. Эта прискорбная ситуация и повлияла на негативную оценку вклада алхимии в развитие знаний. Между тем именно алхимики выработали прочные навыки химического эксперимента. Они подробно описали свойства известных веществ и открыли много новых, практически важных: серную, азотную и соляную кислоты, царскую водку (смесь концентрированных азотной и соляной кислот, способную растворять даже золото и платину), едкие щёлочи, соединения ртути и серы, сурьму и фосфор. Они же впервые наблюдали реакцию нейтрализации — взаимодействие кислоты с щёлочью, изобрели порох и предложили способ производства фарфора из каолина. Наконец, алхимики ввели в обиход разнообразную лабораторную посуду (колбы, реторты, воронки, стеклянные блюдца для кристаллизации, ступки с пестиками), водяную и песчаную бани, жаровни и печи, фильтры из тканей и шерсти и многое дру-



Магистр алхимии наставляет учеников. Миниатюра из рукописи «Кентерберийских рассказов» Дж. Чосера. XV в.

16

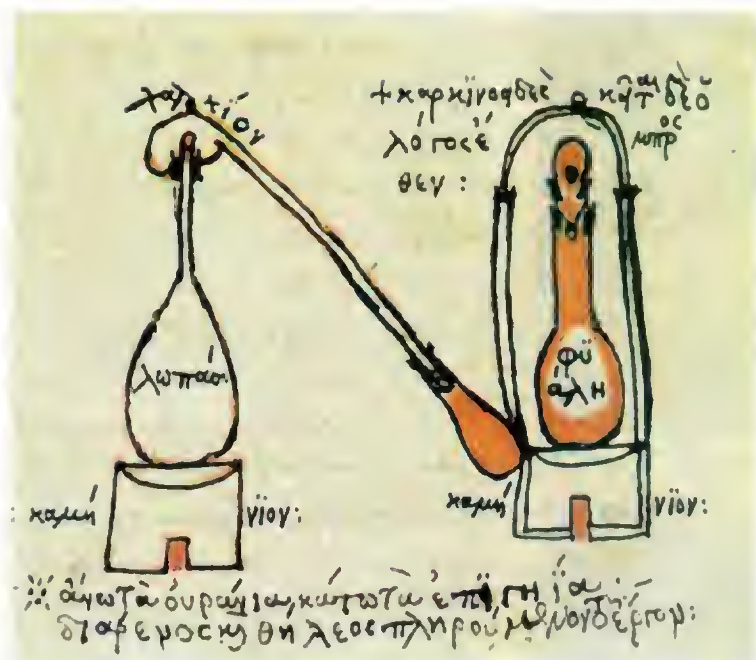
гое. Без всех этих приспособлений не могло развиваться искусство химического эксперимента.

Конечно, реальные достижения алхимиков блёкнут на фоне титанического бесплодного труда, затраченного на поиски философского камня и бесчисленные попытки приготовления «дарового золота». Но игнорировать алхимию, говоря о возникновении первоначальных химических представлений, невозможно. Она вовсе не «бесплодный отросток на живом древе химии», не «напрасно потерянное время» в эволюции знаний. Современный историк алхимии Вадим Львович Рабинович характеризует её как «своеобразное, самостоятельное явление средневековой культуры». По его мнению, «алхимия хронологически предшествовала химии нового времени и на пути длиной в тысячу лет в конечном счёте и стала ею, преодолев самоё себя в собственном историческом движении».

До нашего времени дошло довольно много алхимических сочинений. Однако постигать их смысл чрезвычайно трудно. Алхимики описывали свои опыты на языке, доступном только посвящённым. Особенно строго зашифровывались рецепты изготовления философского камня. Вещества и производимые над ними операции обозначались терминами, заимствованными из мифологии и астрологии. Более того, каждый алхимик стремился использовать собственный шифр. Короче говоря, литературное алхимическое наследие до сих пор представляет собой настоящую terra incognita {*лат.* «неизвестная земля», «незнакомая область»). Современные исследователи редко отваживаются на расшифровку тайнописи сочинителей, одержимых идеей поиска способов *трансмутации* (т. е. превращения) металлов.

История сохранила немало имён «классиков» алхимии. Каждый из них излагал, образно говоря, свою философию алхимии, но попутно сообщал и ценные сведения, важные для формирования химических знаний.

Арабский естествоиспытатель Абу Бакр Мухаммед ибн Закарийа ар-Рази
(865—925) получил широкую известность благодаря сочинениям «Книга тайн» и «Книга тайны тайн». Он рассматривал любой металл как совокупность трёх «основных элементов» — ртути, серы и соли. Затем на протяжении веков многие алхимики



Сосуды для перегонки, которыми пользовались греческие алхимики в I—III вв. Из рукописи XVI в.

ФИЛОСОФСКИЙ КАМЕНЬ

«Великое делание», т. е. процесс получения философского камня, описано в алхимической литературе достаточно подробно, хотя и в иносказательной, аллегорической форме. Существует даже полное описание без текста, своеобразный алхимический «комикс» — «Немая книга» (1677 г.). Однако ни в одном алхимическом труде нет ясных указаний на исходные вещества. Часто упоминаемые «философская сера» и «философская ртуть» — не конкретные вещества, а первичные принципы строения металлов.

В разных источниках имеется множество сходных описаний самого философского камня и его удивительного действия на металлы. В протоколах о получении золота из неблагородных металлов в присутствии многочисленных свидетелей чаше всего говорится о тяжёлом красном или серо-красном (реже жёлтом) порошке, иногда блестевшем, как осколки стекла. Обычно несколько крупинок порошка облепляли воском или заворачивали в бумагу и бросали в расплавленный металл (ртуть, свинец, цинк, железо). В течение нескольких минут исходный металл «превращался» в золото. Считалось, что одна часть (по массе) философского камня позволяет превратить в золото до 19 тыс. частей неблагородного металла и более. В то же время не существует ни одного описания процесса изготовления самого философского камня, выполненного при свидетелях.



Ар-Рази.



Альберт Великий.



Алхимический символ из сборника трактатов «Золотое руно, или Золотая сокровищница и кунсткамера». 1598 г.

Европы активно развивали эту идею. Кроме того, впервые в истории химии Ар-Рази разработал классификацию всех известных ему веществ. Они разделялись на три класса: землистые (минеральные), растительные и животные (такая градация просуществовала много столетий). Классы, в свою очередь, делились на группы. Например, минеральные вещества распределялись по шести группам, куда входили различные минералы, металлы и их сплавы, соли. Судя по описаниям Ар-Рази, его лаборатория была превосходно оснащена.

Немецкий философ и богослов Альберт фон Больштедт, или Альберт Великий (около 1193—1280), считается пионером алхимических исследований в Европе. Он был последователем Ар-Рази, однако написал несколько сочинений, где выдвигал и оригинальные предположения, касавшиеся превращения металлов. Альберт Великий составил перечень правил, коим надлежало следовать алхимику. Вот одна из его заповедей: ал-



Раймунд Луллий (около 1235 —около 1315) — испанский поэт, богослов, философ; автор труда «О превращении души металлов». Согласно легенде, в 1312 г. Луллий обеспечил трансмутационным золотом английского короля Эдуарда III.



Никола Фламель (около 1330—1418) — общественный писарь и переписчик книг в Париже. Он сумел прочитать (а по одной из версий — воспринять во сне) древний алхимический трактат. Сведения о Фламеле выглядят фантастической легендой. После первой успешной трансмутации в январе 1382 г. он начал быстро богатеть; к 1413 г. основал и содержал четырнадцать больниц, семь церквей и три часовни в Париже, примерно столько же больниц и церквей в Булони. Говорят, что он инсценировал свою смерть и похороны, а сам удалился в Индию.

химик «должен быть терпеливым, прилежным и выносливым до конца...». Англичанин Роджер Бэкон (около 1214—1292) был одним из крупнейших мыслителей своего времени Эрудицией он буквально подавлял коллег. Завистники, чтобы отомстить Бэкону, обвинили его в занятиях колдовством и упрятали в тюрьму. Труд Бэкона «Зеркало алхимии» стал практическим пособием для следующих поколений алхимиков. Учёный определял алхимию как «науку, работающую с телами с помощью теории и опыта и стремящуюся превратить низшие из них в более высокие и более драгоценные

видоизменения... Она учит трансформировать всякий вид металлов в другой с помощью специального средства».

ПАРАЦЕЛЬС

(1493—1541)

Парацельсом он назвал себя сам, под таким именем и вошёл в историю науки. Означало оно «превосходящий Цельса» (римского учёного, жившего на рубеже новой эры). В свидетельстве о крещении было записано: Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм.

В его биографии много неясного и противоречивого. Уроженец Швейцарии, медицину изучал в Италии, однако разочаровался в полученных знаниях. Решив заняться самообразованием, отправился в длительное путешествие.



Объездил всю Европу, побывал в Египте. По некоторым сведениям, посетил Московию (Россию).

В 1524 г. Парацельс вернулся на родину. Там он сразу прослыл «возмутителем спокойствия»: в Базельском университете стал читать лекции на немецком языке, хотя священной традицией считалось пользоваться исключительно латынью. Пренебрежительно отозвался о сочинениях великих эскулапов — древнеримского врача Галена и Авиценны. Словом, вёл себя настолько высокомерно, что был изгнан из Базеля. Остаток жизни он провёл в Германии и Австрии и скончался в крайней бедности в больнице города Зальцбурга.

Одному богу известно, сколько всего сочинений вышло из-под пера Парацельса. Он излагал свои мысли языком весьма туманным, перемежая доступные пониманию реальные описания и выводы с мистическими и фантастическими рассуждениями. Отыскивать среди них «рациональные зёрна» выпало на долю усердных исследователей последующих поколений.

Ятрохимия (от *греч.* «иатрос» — «врач») справедливо считается тем «фрагментом» знаний, который нельзя исключить, рассматривая начальный, подготовительный период возникновения химических представлений. «Я ятрохимик, — говорил Парацельс, — поскольку знаю и химию, и медицину». Он видел основную цель химии в приготовлении лекарств. На сей счёт учёный развивал оригинальную теорию, имевшую, однако, алхимический «привкус». Согласно ей, три основных алхимических начала — ртуть, сера и соль — содержатся и в живых организмах. Если их равновесие нарушается, приходят болезни, которые можно лечить, составляя соответствующие снадобья. По существу, Парацельс впервые высказал мысль о том, что все жизненные процессы основаны на химии. Эта идея оказала влияние на развитие фармакологии — науки о лекарственных веществах и их действии на организм.

Однако и как химик-практик он был достаточно осведомлённым исследователем. Считая важнейшим свойством металлов ковкость, он подразделял их на «истинные металлы» и «полуметаллы». Такая градация сохранялась долго. В своих работах Парацельс приводил сведения о многих веществах и различных химических операциях. Считается, что он был первым, кто достаточно определённо описал свойства цинка.
Со времён Парацельса учёные-химики ещё долго выходили из среды аптекарей и врачей.
В XVI в. в Европе были широко распространены книги монаха-бенедиктинца из Эрфурта (Германия) Василия Валентина. Однако историки науки считают его личностью полумифической, поскольку каких-либо биографических сведений о нём найти не удалось. Василий Валентин привнёс в европейскую алхимическую традицию идею о трёх «началах» металлов (ртути, сере и соли). Её подхватили и развили Парацельс и другие ятрохимики. В сочинении «Триумфальная колесница антимония» Василий Валентин подробно описал сурьму и её соединения.
По мере того как накапливались сведения о реальных химических превращениях веществ, возрастало и негативное отношение к алхимическим «ухищрениям». По словам Коп-па, «научная химия отреклась от алхимии». Но та не спешила сдавать свои позиции. Алхимические увлечения были не чужды многим знаменитым естествоиспытателям XVII—XVIII вв., таким, как Исаак Ньютон и Роберт Бойль. В первой половине XVIII в. алхимики даже выпустили больше книг, чем химики. Более того, и в наши дни некоторые энтузиасты продолжают поиск «философского камня».



Алхимический символ из сборника трактатов «Золотое руно, или Золотая сокровищница и кунсткамера». 1598 г.

ХИМИЯ В XVII ВЕКЕ

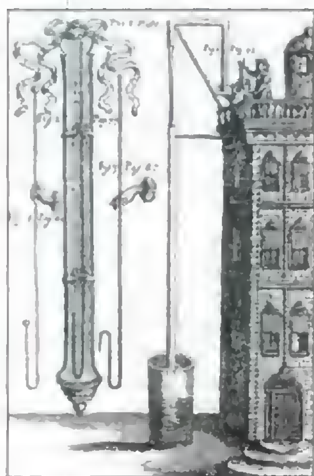
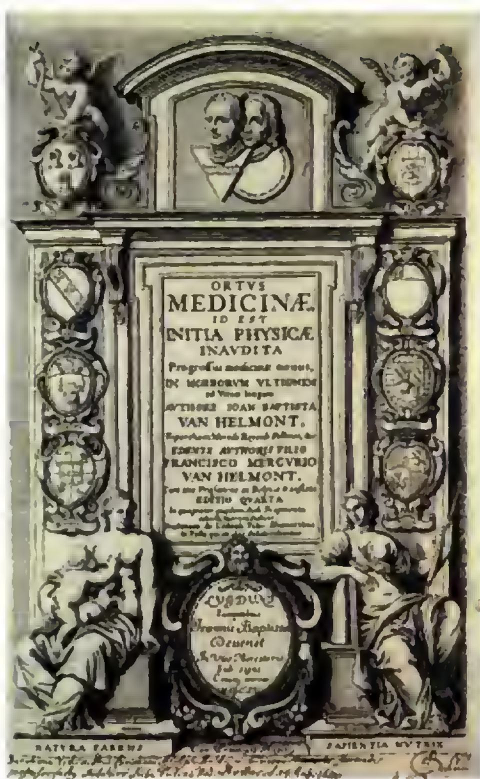


Рисунок из книги Р. Бойля «Химик-скептик». Издание 1661 г.

В XVII столетии механика, физика и астрономия достигают впечатляющих успехов. На их фоне химические исследования и открытия остаются мало кому известными. Однако в фундамент будущего здания химии уже начинают закладываться первые «опорные блоки».

История химии этого периода связана с именами лишь немногих естествоиспытателей. Среди них назовём французского учёного Пьера Гассенди. Он развивал оригинальные атомистические представления. По его мнению, «существует определённое число неделимых и непроницаемых атомов, из которых составлены все тела». Форма атомов может быть различной, и они могут отличаться по размерам и весу. Образование и разрушение тел объясняется соединением атомов и распадом соединений на исходные атомы. Теплота и свет — эти «невесомые *флюиды»* — также образованы



Титульный лист книги Я. Б. ван Гельмонта «Сад медицины, или О началах неслыханной природы» Издание 1655 г.

атомами. Гассенди полагал: тела состоят не из первичных атомов, а из их соединений — *молекул* (от *лат.* moles — «масса», с уменьшительным суффиксом -cula). Так в 1624 г. в химию вошло одно из важнейших её понятий. Но для того чтобы чётко «расшифровать» его содержание, потребовалось почти три столетия.

Другая выдающаяся личность того времени — английский естествоиспытатель и философ Фрэнсис Бэкон. Он критически относился к деяниям алхимиков. Непонятно, говорил Бэкон, «чего они более достойны — смеха или слёз». Однако при этом учёный считал, что «алхимики изобрели немало и одарили людей полезными открытиями». В 1620 г. он утверждал: «В природе всё доказывает существование двух следующих законов: ничто не делается из ничего и ничто не уничтожается, но собственно так называемое количество или вся сумма частиц материи остаётся неизменной, не увеличиваясь и не уменьшаясь». Здесь заключена идея закона сохранения материи. Полтора столетия спустя он обретёт свой окончательный статус благодаря М. В. Ломоносову и А. Лавуазье.

В том же году голландец Ян ван Гельмонт впервые ввёл термин «газ» (от *греч.* «хаос») и при сжигании древесного угля обнаружил выделение «лесного духа» (будущего углекислого газа).

Процессы горения и прокаливания веществ постоянно использовались в лабораторных исследованиях и на практике. Однако их сущность, равно как и природа продуктов реакции, оставалась ещё непонятой. Объяснить это было совершенно необходимо. Постепенно накапливались новые факты. Так, французский химик и врач Жан Рей в 1630 г. описал опыты по прокаливанию

олова и свинца на воздухе. Рей обнаружил, что продукты прокаливания увеличиваются в весе. Англичанин Роберт Гук в 60-х гг. изложил оригинальную теорию горения: воздух, утверждал он, содержит особое

* Флюид (от *лат.* fluidus — «текучий») — гипотетическая тончайшая жидкость, с помощью которой до XVIII в. объясняли явления тепла, магнетизма, электричества.

РОБЕРТ БОЙЛЬ

(1627—1691)

Хрестоматийной стала фраза немецкого философа Фридриха Энгельса: «Бойль делает из химии науку».

Он родился в то время, когда эпоха Возрождения заканчивала своё триумфальное шествие по Европе. Физика, математика, науки о земле постоянно обогащались фундаментальными открытиями. Химия оставалась бедной Золушкой. Её ещё слишком опутывали алхимические и схоластические представления.

Четырнадцатый ребёнок в семье ирландского аристократа, Роберт Бойль не был наделён крепким здоровьем. Вначале он получил домашнее образование. Затем, когда мальчику исполнилось 12 лет, отец послал его учиться в Европу. В Швейцарии, Италии, Франции Роберт изучал философию, юриспруденцию, математику. Там, видимо, и заинтересовался химией.

Он вернулся на родину в 1646 г. Отца уже не было в живых. В одном из имений, доставшихся Бойлю в наследство, он и приступил к первым опытам.

Надо сказать, что Бойль всю жизнь оставался человеком глубоко религиозным. В 30-летнем возрасте даже всерьёз раздумывал, не отдаться ли целиком служению Церкви. К счастью, этого не произошло. Небеса не разгневались на Бойля. Они простили



ему неодолимую страсть к исследованиям. Оборудовав собственную лабораторию и не испытывая недостатка в помощниках, он начал свою научную деятельность.

Первые успехи учёного были связаны с физикой. Он сконструировал воздушный насос, с помощью которого определял упругость воздуха. В результате в 1 662 г. Бойль сформулировал свой знаменитый закон об обратной пропорциональности объёма и давления воздуха: чем большее давление испытывает газ (воздух), тем меньше пространства он занимает. Его же 14 лет спустя самостоятельно открыл французский физик Эдм Мариотт. Закон Бойля — Мариотта стал одним из основных физических законов. Пожалуй, уже одно это оставило бы имя Бойля в истории науки.

В 1661 г. он опубликовал книгу под названием «Химик-скептик». Эта работа написана в форме беседы четырёх вымышленных учёных. Некто Карнеад, названный по имени древнегреческого

философа и оратора, — второе «я» самого автора — отстаивает корпускулярное строение материи. Фемист *(греч.* «правильный») выступает как последователь Аристотеля. Филопон *(греч.* «трудолюбивый») разделяет взгляды Парацельса. И наконец, Элевтерий *(греч.* «вольный», «независимый») играет роль беспристрастного судьи.

Цель Бойля заключалась в попытке найти ответ на вопрос: можно ли признать классические «элементы» Аристотеля (огонь, воздух, воду и землю) или «принципы» Парацельса (ртуть, серу и соль) в качестве истинных элементов тел.

«Химики до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора, — пишет Бойль, — они усматривали свою задачу в приготовлении лекарств, в извлечении и превращении металлов. Я смотрю на химию... не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на неё философ. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями». Иными словами, Бойль считал насущной потребностью химии применение ею экспериментальных методов исследования.

Действительных «элементов», полагает учёный, должно быть гораздо больше: «Я понимаю под элементами, в том смысле, как некоторые химики ясно говорят о принципах, определённые, первоначальные и простые, вполне несмешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те составные части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние в конце концов могут быть разложены». По существу, это первое определение понятия «химический элемент». Его, конечно, нельзя считать строго научным, тем более что Бойль не назвал ни одного конкретного элемента в новом понимании.

Бойлю приписывается заслуга введения в химию понятия «анализ» (от *греч.* «анализис» — «разложение», «расчленение»). Цель анализа — найти способы разделения тел, дабы определить их составные части. Чтобы установить состав веществ, учёный применял качественные реакции, например впервые использовал индикаторы для определения кислот и щелочей. Однако «главным анализатором» Бойль считал огонь. Он думал, что через поры стеклянной реторты, где прокаливался металл, проникает тончайшая «огненная материя». Она как бы прилипает к металлу, «материализуется» и тем самым увеличивает его вес. (Только почти столетие спустя Ломоносов решительно возразит: «Мнение славного Роберта Бойля ложно».) Учёный разработал новый метод получения фосфора, получил фосфин и фосфорную кислоту.

Пожалуй, Бойль всё же не «сделал из химии науку» — ещё не наступило время. Но в значительной степени способствовал этому. Образно говоря, он отделил «зёрна от плевел» и чётко высказал убеждение, что наука эта должна в конце концов обрести собственный статус, решать свойственные ей задачи, притом своими методами исследования.



CHYMISTA SCEPTICVS
VEL
DVBIA ET PARADOXA
CHYMICO-PHYSICA.
ALCHYMISTARUM
ROBERTO BOYLE
Apud SAMVELEM DE TOVRNES

Титульный лист книги Р. Бойля

«Химик-скептик». Издание 1677 г.



Zymotechnia Fundamentalis

Oder

allgemeine Grund-Erkänntniß

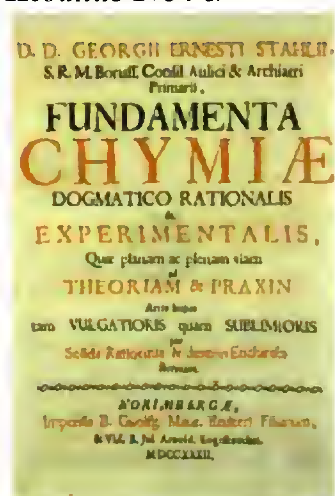
der

Gährungs-Kunst,

Chymischen Experiment,

wie ein wahrer Schwefel durch Kunst zum Vorschein zu bringen;

Титульный лист книги Г. Э. Шталя «Основания зимотехники и общая теория брожения». Издание 1734 г.



D. D. GEORGII ERNESTI STAHLII.

S. R. M. Borussi Consil. Aulici & Archiatri

Primarii,

FUNDAMENTA

CHYMIÆ

DOGMATICO RATIONALIS

&

EXPERIMENTALIS,

THEORIAM & PRAXIN

tam VULGATIORIS quam SUBLIMIORIS

MDCCXXXII.

Титульный лист книги Г. Э. Шталя «Основания химии». Издание 1732 г.

«вещество», способствующее горению. Взгляды Гука разделял его соотечественник Джон Мэйоу, по мнению которого в воздухе действительно присутствует «субстанция», способная поддерживать горение и необходимая для дыхания животных. Так в сознании учёных начинал смутно проступать «силуэт» будущего кислорода.

Представления Рея, Гука и Мэйоу о горении как процессе «соединения» веществ с воздухом не получили своевременного признания. Ведь природа воздуха — вездесущей, лёгкой и невидимой субстанции — оставалась неизвестной. Она была познана лишь в последней четверти XVIII в.

Особое место среди учёных XVII столетия занимает Роберт Бойль. Его

идеи в значительной степени положили начало формированию химии как самостоятельного раздела естествознания.

Ярким событием стало выделение немецким алхимиком Хеннигом Брандом фосфора (1669 г.). Это — первое открытие химического элемента (неметалла), которое чётко датируется.

Своеобразный итог химическим достижениям XVII столетия подвёл в «Курсе химии» (1675 г.) француз Никола Лемери. Книга выдержала 12 переизданий. В ней автор, в частности, дал определение химии как «искусства разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах».

ХИМИЯ В XVIII ВЕКЕ

Если бы идеи Джона Мэйоу и его коллег в своё время получили соответствующее теоретическое обоснование, то совершенствование химических знаний могло бы пойти в ином направлении.

История распорядилась иначе. Теория, первая химическая теория появилась только на рубеже XVII— XVIII столетий. Почти на протяжении всего XVIII в. она владела умами подавляющего большинства исследователей. Парадокс заключался в том, что в конечном счёте эта теория оказалась ошибочной.
Она вошла в историю под названием теории флогистона. Её создал немецкий химик и врач Георг Эрнст Шталь (1659—1734). В соответствии с этой теорией, все вещества, способные гореть или изменяться при прокаливании (как металлы, которые превращаются в оксиды), содержат невесомый флюид — *флогистон* (от *греч.* «флогистос» — «воспламеняющийся»). Таким образом, в процессе горения или обжига вещества теряют, отдают флогистон. Ценность теории состояла в том, что она давала возможность с единой точки зрения объяснять механизмы протекания химических процессов.
Основы своих представлений Шталь изложил в 1697—1703 гг., а фундаментальное освещение его взгляды получили в 1723 г. в книге «Основания химии». Шталь считал, что флогистон является материальным, лишь когда находится в сочетании с другими веществами в сложных телах; при нагревании этих тел он проявляется в виде огня. То есть

ГЕНРИ КАВЕНДИШ
(1731—1810)
«...Он был крайне застенчив и сдержан. У него не было друзей и было мало знакомых. Вместо того, чтобы охватить своей мыслью всю совокупность природы, он ограничивался исследованием немногих проблем первоклассного значения. Его работы отличались величайшей точностью и изяществом; в сообщении своих выводов он соблюдал величайшую осторожность» — так характеризовал английского учёного Генри Кавендиша один из многочисленных биографов.
Выходец из знатной аристократической семьи, Кавендиш никогда не испытывал недостатка в средствах. (Французский физик Жан Батист Био в некрологе назвал его «самым богатым из учёных и, вероятно, самым учёным из богачей».) Так и не окончив Кембриджский университет, он в 1753 г. поселился в лондонском доме отца. Здесь устроил лабораторию и до конца жизни проводил в ней исследования.
В историю науки Кавендиш вошёл как крупнейший представитель пневматической химии. Его девиз гласил: «Всё определяется мерой, числом и весом». Он был убеждённым сторонником теории флогистона, и это обстоятельство часто мешало ему правильно интерпретировать сделанные открытия.
Первая опубликованная Кавендишем работа называлась «Опыты с искусственным воздухом» (1 766 г.). Речь в ней шла о «горючем воздухе» (водороде в современном понимании). Хотя Кавендиш и считается автором открытия первого газообразного простого вещества, это не вполне соответствует действительности. «Горючий воздух» ранее наблюдали и Роберт Бойль, и французский химик Никола Лемери, и Михаил Ломоносов. Однако все они ограничивались лишь констатацией факта. Кавендиш же дал описание своеобразных свойств водорода как индивидуального вещества. Он получал его разными способами (действуя разбавленными соляной и серной кислотами на железо, цинк, олово) и всякий раз убеждался, что выделяется один и тот же газ.
Флогистик Кавендиш был уверен, что «горючий воздух» — это и есть флогистон, который улетучивается из металлов при их обработке кислотами. Ведь газ отличался необычайной лёгкостью, а учение о флогистоне содержало идею об отрицательном весе этой субстанции. Но продолжив исследования, Кавендиш убедился: газ весом, и его плотность относительно воздуха равна 0,09 (современное значение — 0,07). Появилось новое объяснение: «горючий воздух» является соединением флогистона с водой.
Это, пожалуй, яркий пример того, как флогистонная теория Георга Шталя оказалась препятствием на пути верного истолкования одного из самых знаменательных химических открытий — обнаружения

наиболее лёгкого химического элемента, которому в своё время предстояло «возглавить» периодическую систему.
70-е гг. XVIII в. — эпоха триумфа пневматической химии. Именно тогда были открыты основные газы атмосферы — азот и кислород. Независимо от Даниеля Резерфорда Кавендиш в 1772 г. выделил «мефитический воздух» (азот), но не удосужился вовремя предать свой результат гласности. Зато провёл детальное количественное исследование свойств этого газа. Весомый вклад он внёс и в изучение «огненного воздуха» (кислорода), обнаруженного независимо друг от друга Карлом Шееле и Джозефом Пристли в 1773—1774 гг. Для анализа воздуха Кавендиш сконструировал в 1783 г. специальный прибор — эвдиометр (от *греч.* «эудиос» — «чистый», «ясный» — о воздухе).
В 1785 г. учёный задался вопросом: не содержится ли в атмосфере помимо азота, кислорода и углекислого газа ещё какой-либо неизвестной «разновидности воздуха»? В течение двух недель Кавендиш пропускал электрический разряд через воздух, обогащённый кислородом. Образующиеся оксиды азота поглощались раствором KOH.
Удалив затем избыток кислорода, исследователь обнаружил примечательный факт: в растворе неизменным оставался пузырёк воздуха, составлявший приблизительно 1/125 первоначального объёма газовой смеси. Ни электрический разряд, ни химические реагенты никоим образом на него не действовали. Кавендиш так и не сумел объяснить это загадочное обстоятельство. Только сто с лишним лет спустя выяснилось: пресловутый пузырёк содержал в основном благородный газ аргон. Основная заслуга его открытия (наряду с другими благородными газами) принадлежит соотечественнику Кавендиша Уильяму Рамзаю.
Прославленный химик, Кавендиш был и выдающимся физиком, но большинство своих работ в этой области не публиковал. А между тем в 1 771 г. учёный пришёл к выводу: сила электрического взаимодействия обратно пропорциональна квадрату расстояния между зарядами. Спустя 14 лет Шарль Огюстен Кулон сделал аналогичное заключение, и этот закон носит его имя. Кавендиш экспериментально подтвердил закон всемирного тяготения и вычислил гравитационную постоянную. Он впервые рассчитал среднюю плотность Земли — 5,18 г/см^3 (современное значение — 5,5 г/см^3). В 1871 г. в Кембриджском университете была организована физическая лаборатория, которая носит имя учёного.



Химическая лаборатория. Вторая половина XVIII в.

КАК ХИМИЯ НА РУСИ НАЧИНАЛАСЬ...
До Михаила Васильевича Ломоносова (1711—1765) каких-либо целенаправленных исследований по химии в России не проводилось. Ломоносов создал первую в стране химическую лабораторию. Выстроенная в Петербурге по его плану, она открылась 12 октября 1748 г. По оборудованию не уступала лучшим европейским, а в одном отношении ей, пожалуй, не сыскалось бы равных: лаборатория была физико-химической.

Испытать всё, что только можно измерять, взвешивать и определять вычислением, — вот девиз Ломоносова. Он гораздо раньше других понял: «Химик без знания физики подобен человеку, который всё должен искать щупом. И сии науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». И потому, утверждал Ломоносов, «вся моя химия физическая». А данное им определение гласило: «...физическая химия — наука, объясняющая на основании положений и опыта физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Историк науки Пауль (Павел Иванович) Вальден (1863— 1957) был совершенно прав, считая, что Ломоносов, «предвосхитив своими планами относительно физической химии действительное её возникновение (около 1887 г.) на целое столетие, опередил также основателя количественного периода химии А. Лавуазье на десятилетие...».



Медаль, выпушенная в честь 275-летия со дня рождения М. В. Ломоносова.



Портрет графа Г. Г. Орлова. Мозаика мастерской М. В. Ломоносова. Музей М. В. Ломоносова. Санкт-Петербург.

Ломоносов предложил формулировку «всеобщего естественного закона» сохранения вещества и силы (движения): «...все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения; ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает». Он разработал так называемую корпускулярную теорию строения материи, полагая, что все вещества состоят из «корпускул» (молекул), которые, в свою очередь, представляют разнообразные сочетания «элементов» (атомов). Фактически, идеи Ломоносова оказались прообразом классического атомно-молекулярного учения, окончательно утвердившегося лишь полтора столетия спустя.

Учёный проработал в лаборатории с 1749 по 1757 г. Это был самый плодотворный период в его творческой деятельности как химика. Ломоносов регулярно посылал в Академию наук «рапорты» о результатах проведённых работ и планах работ предстоящих. Вот, к примеру, один из них (1751 г.):

«В химии: 1) произведены многие опыты химические, по большей части огнём, для исследования натуры цветов... 2) говорил сочинённую мною речь о пользе химии... 3) вымыслил некоторые новые инструменты для физической химии...».
Ломоносов способствовал созданию многих химических производств в России. Он разработал рецепты и технологию приготовления цветных стёкол, которые использовал для своих мозаичных картин; одним из первых высказал гипотезу об органическом происхождении нефти и каменного угля.
Его работы по химии на фоне зарубежных достижений того времени не выглядели впечатляющими. Это и не мудрено: в России химия только-только зарождалась. Ломоносов не имел дельных помощников, не встречал понимания даже у просвещённых соотечественников, не получал необходимой поддержки и от властей. А ведь этот «химик-романтик», по словам Вальдена, «был создан для того, чтобы насадить в России науку; своим устным словом мог воодушевить множество учеников, обильным потоком идей — создать центр научной школы русских исследователей...».
Учёный скончался на пятьдесят четвёртом году жизни — по нынешним меркам далеко не старым человеком. Вальден с грустью замечает: «...в той мере как возрастала его слава как „отца русской литературы", уменьшалось его значение как самостоятельного химика-мыслителя, а в истории химии, в химическом мире XIX в., имя химика Ломоносова почти исчезло!». Только в самом начале XX в. рукописные труды учёного были извлечены из архивов и опубликованы.

После смерти Ломоносова лаборатория начала приходить в упадок. Её последовательно возглавляли люди, главным образом иностранцы, которые не оставили почти никакого следа в истории химии. В России конца XVIII — начала XIX в. так и не сложился тип химика-исследователя, уже давно сформировавшийся на Западе.
Яркое исключение представляет собой деятельность Товия Егоровича (Иоганна Тобиаса) Ловица (1757—1804). Он был уроженцем Германии, однако всё его научное творчество связано исключительно с Россией. В 1785 г. Ловиц наблюдал поглощение веществ из растворов углём, т. е. фактически открыл явление адсорбции. Это — первое фундаментальное открытие в отечественной химии. Ловиц получил кристаллическую уксусную кислоту и некоторые хлоруксусные кислоты. Изучая явления кристаллизации, ввёл понятия «переохлаждение» и «перенасыщение»; применил микроскопический анализ при исследовании кристаллов. Одним из первых он занялся химией Сахаров. Открыл новые химические элементы: стронций (независимо от шотландцев А. Кроуфорда и У. Круйкшенка) и хром (независимо от француза Л. Воклена).
По оригинальности и широте исследований, а также по значимости достигнутых результатов Ловиц, несомненно, был крупнейшим химиком-экспериментатором России XVIII столетия. Его работы получили широкую известность за рубежом. Примечательно мнение Вальдена: «Если бы России XVIII в. суждено было иметь... лишь ещё одного химика, который соединил бы дальновидные планы Ломоносова-философа с терпеливой изобретательностью Ловица-экспериментатора, то химическая наука в России сразу бы поднялась на одинаковый уровень с западноевропейской наукой».
У Ловица фактически не было помощников. В некоторых экспериментах ему ассистировал Константин Сигизмундович (Константин Готлиб
Сигизмунд) Кирхгоф (1764—1833). Именно он обнаружил в 1811 г. каталитическое действие серной кислоты в реакции превращения крахмала в виноградный сахар, т. е. одним из первых наблюдал явление катализа. Этот процесс сразу же был применён на практике.
До XIX в. Московский университет, созданный по инициативе Ломоносова в 1755 г., оставался единственным в Российской империи. В первые десятилетия XIX в. открылись новые университеты — в Дерпте, Харькове, Вильно, Казани, Санкт-Петербурге, а также другие высшие учебные

заведения. Там было организовано преподавание химии, проводились лабораторные работы. Выходили в свет учебники, главным образом переводные. Это способствовало появлению в нашей стране в 30-х гг. XIX столетия систематических исследований по химии. Они связаны в первую очередь с именами Германа Ивановича Гесса, Александра Абрамовича Воскресенского, Николая Николаевича Зинина.



Макет химической лаборатории М. В. Ломоносова.



Образцы смальты и красителей из химической лаборатории М. В. Ломоносова.

АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬЕ
(1743—1794)



8 мая 1794 г. нож гильотины оборвал жизнь величайшего учёного XVIII в. «Понадобилось лишь одно мгновение, чтобы отрубить эту голову, но, быть может, и столетия будет мало, чтобы создать подобную ей», — сказал его современник. Общественно-политический деятель и предприниматель Антуан Лоран Лавуазье оказался одной из жертв разгула якобинского террора. Научные заслуги не были приняты во внимание.

Он начинал свой путь в науку, когда теория флогистона ещё «правила бал» в химии. Некоторые исследователи находили в ней изъяны, но уж слишком робкими были их возражения.

В 1777 г. Лавуазье публикует мемуар (научную записку) с лаконичным названием «О горении вообще». В нём описываются «явления, постоянно наблюдаемые при горении»: 1) выделение света или огня; 2) горение происходит в «чистом воздухе» (т. е. в кислороде, открытом в 1 774 г. Джозефом Пристли; природу нового газа правильно понял именно Лавуазье); 3) «вес сгоревшего вещества точно увеличивается на количество поглощённого воздуха»; 4) при горении неметаллических веществ образуются кислоты, а при обжиге металлов — «металлические извести» (оксиды, или, как их тогда называли, «земли»). В этих четырёх тезисах излагалась кислородная теория горения Лавуазье. Она окончательно развенчивала «флогистон Шталя — воображаемое вещество, которое он считал составной частью... всех горючих тел».

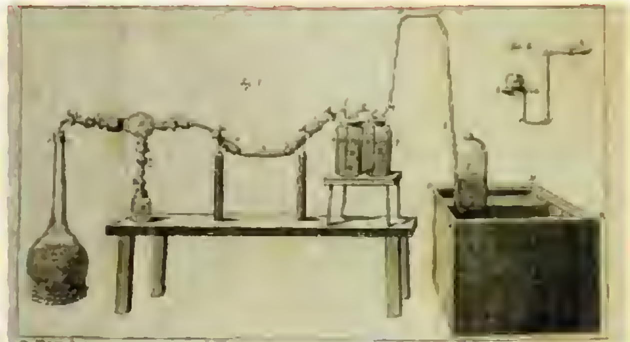
Теория горения стала исходным пунктом первой химической революции. Вместе с Жаном Менье Лавуазье в 1783 г. термически разложил воду. Оказалось, что это вездесущее вещество состоит из водорода и кислорода в соотношении примерно 2:1. Тем самым флогистон был «изгнан» и из воды.

«Определение веса исходных веществ и продуктов до и после опытов — основа всего полезного, что может быть сделано в химии», — заявлял учёный. Точности взвешивания он придавал огромное значение. Позднее Л. И. Менделеев скажет: химия только тогда стала точной наукой, когда взяла в руки весы. Весовой метод позволил Лавуазье чётко сформулировать закон сохранения материи: «...во всякой операции количество материи одинаково до и после опыта»; при том, что «качество и количество начал остаются теми же самыми», с ними «происходят только перемены и видоизменения». Под «началами» учёный понимал химические элементы.

В «Начальном курсе химии» (1789 г.) Лавуазье дал определение понятия «химический элемент»: «...все вещества, которые мы ещё не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами». Он включил в свою книгу «Таблицу простых тел», ставшую, по существу, первой классификацией химических элементов — как известных, так и предполагаемых. Дело в том, что помимо уже открытых простых веществ она включала также ряд «сложных тел» (земель), содержащих в своём составе ещё не открытые элементы. С тех пор обнаружение новых элементов (а в первой четверти XIX в. их открыли

немало: натрий, калий, кальций, барий, алюминий, кремний и др.) должно было так или иначе соотноситься с «Таблицей...».

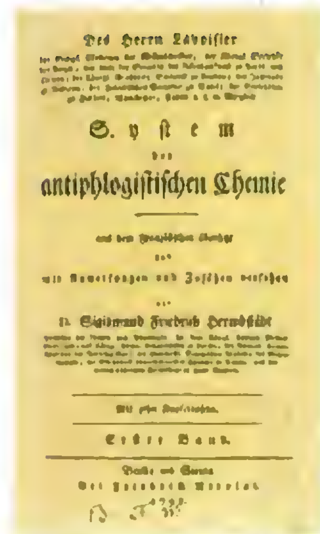
Лавуазье заложил основы анализа органических соединений. Это в значительной степени способствовало формированию органической химии как самостоятельного раздела химических знаний.
Вместе с соотечественниками Луи Питоном де Морво, Антуаном Фуркруа и Клодом Бертолле в 1786—1787 гг. Лавуазье разработал принципы новой номенклатуры химических соединений, которая стала общедоступным «химическим языком».



Химический прибор для опытов с газами. Из книги А. Л. Лавуазье «Основы антифлогистонной химии». Издание 1792 г.

в свободном виде флогистон не существует. Это заключение не помешало некоторым химикам попытаться выделить именно свободный флогистон. Кое-кто из последователей Шталя даже приписывал флогистону отрицательный вес! Ведь иначе трудно было объяснить явное расхождение теории с практикой: многочисленные опыты показывали, что продукты прокаливания (оксиды) тяжелее исходных веществ.
Убеждённым приверженцем теории флогистона был и выдающийся английский химик Генри Кавендиш. Его экспериментальные исследования во многом способствовали возникновению во второй половине XVIII в. пневматической химии (от *греч.* «пневма» — «дуновение», «ветер»), т. е. химии газов. Кстати, своим развитием она обязана в первую очередь британским учёным. Стефен Гейлс изобрёл так называемую пневматическую ванну — прибор, необходимый для исследования газов. Джозеф Блэк в 1754 г. выделил «связанный воздух» (повторно открыл углекислый газ). Благодаря успехам пневматической химии было установлено, что основными компонентами воздуха являются азот и кислород, а вода — это соединение водорода и кислорода.
Совершенствование химико-аналитического метода позволило обнаружить большое число новых элементов. Начало было положено в 1735 г., когда шведский химик Георг Брандт выделил кобальт (первое датированное открытие металла). Затем до конца XVIII в. список химических элементов пополнили никель, фтор, хлор, марганец, барий, молибден, вольфрам, теллур, уран, цирконий, стронций, иттрий, титан, хром, бериллий. Были открыты многие важнейшие неорганические соединения: сернистый газ, сероводород, ряд оксидов азота, оксид углерода, некоторые соли.
К концу XVIII столетия обрели чёткие контуры два важнейших раздела химии — неорганическая и аналитическая химия. Из природных продуктов удалось выделить несколько десятков органических соединений (главным образом, кислот). Были разработаны приёмы анализа органических веществ. Это способствовало возникновению органической химии. Появились первые исследования в области термохимии и электрохимии. Формирование химии как самостоятельной науки вступало в завершающую стадию.
Одной из важнейших предпосылок этой химической революции стало широкое использование метода количественных измерений. Теоретическую основу количественный метод получил в законе сохранения массы вещества в химических реакциях, сущность которого чётко выразил в 1760 г. Михаил Васильевич Ломоносов. Однако до низвержения теории флогистона он не мог получить

статус фундаментального закона природы. Довёл дело до конца выдающийся французский учёный Антуан Лоран Лавуазье. Он развил кислородную теорию горения и показал, что именно кислород — составная часть всех оксидов. Он же предложил «Таблицу простых тел» — фактически первую классификацию химических элементов.
Немецкий учёный Иеремия Рихтер сформулировал закон эквивалентов (1789 г.) и ввёл понятие «стехиометрия» (1794 г.). Это имело большое



Титульный лист книги А. Л. Лавуазье «Основы антифлогистонной химии». Издание 1 792 г.

IIe. TABLEAU DES COMBINAISONS DU CALORIQUE
avec les différentes Substances Simples pour former les Trois Etats des Corps: Solide, Liquide et Aériforme

«Таблица простых тел» А. Л. Лавуазье.

значение для дальнейшего развития количественных методов в химии. В 1799 г, французский химик Жозеф Пруст высказал идею о постоянстве состава химических соединений. Её оспаривал Клод Бертолле. Многолетняя дискуссия между учёными завершилась в пользу Пруста.

XIX ВЕК В ХИМИИ «С ВЫСОТЫ ПТИЧЬЕГО ПОЛЁТА»

В физике XIX век ознаменовался разработкой молекулярно-кинетической теории. Закономерности преобразования энергии из одного вида в другой объяснялись с использованием понятия молекулы. Химии для описания состава соединений и химических реакций также был необходим конкретный

материальный объект. Таким объектом стал атом. В первые годы XIX столетия английский учёный Джон Дальтон (1766—1844) сформулировал основные принципы химической атомистики. Как заметил немецкий философ Фридрих Энгельс, «новая эпоха в химии начинается с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной химии), а в физике, соответственно этому, — с молекулярной теории».

В чём состояли принципы Дальтона? Во-первых, он принял, что атомы одного и того же вещества тождественны; во-вторых, показал, что разные атомы способны соединяться между собой в различных соотношениях; в-третьих, подчеркнул абсолютную неделимость «простых» атомов (молекулы Дальтон называл «сложными атомами»). Наконец, в 1803—1804 гг. Дальтон ввёл фундаментальное понятие атомного веса — фактически первый количественный параметр, характеризующий атом. Зная атомные веса элементов, можно устанавливать меру химических превращений и химических соотношений веществ, составлять количественные уравнения реакций.

Вокруг понятия атомного веса и происходила впоследствии стремительная кристаллизация атомно-молекулярного учения. Важными вехами на этом пути были газовые законы, установленные французом Жозефом Гей-Люссаком (1802, 1808 гг.) и итальянцем Амедео Авогадро (1811 г.); закон теплоёмкости, сформулированный французскими учёными Пьером Дюлонгом и Алекси Пти (1819 г.); открытие явления изоморфизма немецким химиком Эйльхардом Мичерлихом (1819 г.). Отметим также гипотезу, выдвинутую в 1815—1816 гг. английским врачом Уильямом Праутом, согласно которой все химические элементы образовались из «первичной материи» — атомов водорода с атомным весом, равным 1. В развитии атомно-молекулярного учения (да и химии в целом) велика была роль шведского химика Якоба Берцелиуса.

Постулаты нового учения устанавливались в ходе продолжительных



Джон Дальтон.

ЙЁНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС

(1779—1848)

Йёнсу Якобу Берцелиусу не исполнилось и тридцати, когда его избрали президентом Шведской академии наук. В одной из своих работ он назвал кислород центром, «вокруг которого вращается вся

химия». Можно сказать, что химия первой половины XIX в. «вращалась» вокруг Берцелиуса, и это не преувеличение.

Вот как характеризовал его деятельность видный химик и историк науки Пауль Вальден: «Берцелиус включил в свой строительный план неорганическую и органическую химию, аналитическую и минералогическую, физиологическую и электрохимию. Он дал строительный материал, исследуя химические элементы, число которых увеличил новыми открытиями. Он положил фундамент, расположив атомы по размеру, числу и весу, и связал их электрическими силами. Он больше, чем кто-либо до него, способствовал основанию века количественной химии. Он оставил этому веку новый язык символов, ценные новые понятия и новых мастеров химии».

Антуан Лавуазье и Джон Дальтон почитаются «отцами» классической химии, окончательно сформировавшейся на исходе XVIII в. В начале XIX столетия их «дитя» делало лишь первые робкие шаги. Берцелиус стал одним из тех «наставников», которые помогли ему обрести уверенную поступь.

На фундаменте атомно-молекулярного учения возводилось здание классической химии. Шведский исследователь разработал стройную систему атомных весов, с большой точностью определил значения многих из них. До него фактически отсутствовали общепризнанные обозначения элементов. Состав соединений и течение реакций химики описывали словесно, притом на разных языках. Берцелиус создал международный химический язык: он ввёл буквенные обозначения латинских названий элементов. Предложенные им символы почти без изменений сохранились до нашего времени.

Четыре химических элемента открыл сам Берцелиус: церий, селен, кремний и торий. Учёному помогало искусное владение методами химического анализа, а также то, что он был непревзойдённым знатоком минералов и разработал их оригинальную классификацию. Спустя много лет её использовал Владимир Иванович Вернадский в лекциях по минералогии.

Особую славу принесла Берцелиусу электрохимическая (дуалистическая) теория: каждое химическое соединение состоит из двух частей — положительно и отрицательно заряженной. Хотя при жизни учёного эта идея подвергалась критике, в начале XX в. ей предстояло возродиться в новой ипостаси — в виде электронных теорий химической связи.

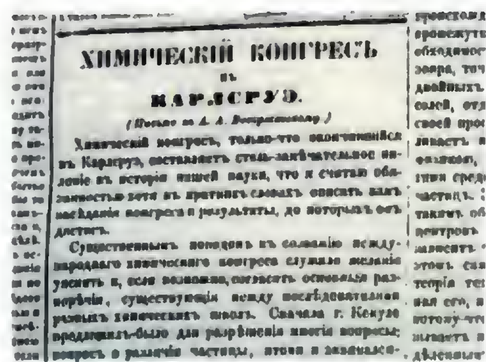
Он обогатил химическую науку многими терминами и понятиями: «катализ», «катализатор», «изомерия», «аллотропия»; впервые употребил название «органическая химия». Написанный Берцелиусом пятитомный «Учебник химии» стал настольной книгой для исследователей — его современников. Начиная с 1821 г. учёный издавал «Ежегодные сообщения об успехах химии и физики» — прообраз будущих реферативных журналов.

Берцелиус был избран иностранным членом многих академий и научных обществ; с 1 820 г. он являлся почётным членом Петербургской академии наук.



дискуссий. Теория Берцелиуса послужила опорой самых разнообразных исследований, которые в конечном итоге привели к становлению классической химии. Характерно, что первый в истории Международный химический конгресс в Карлсруэ (Германия, 1860 г.) был посвящён именно проблемам атомно-молекулярной теории.

На протяжении XIX в. продолжалось формирование неорганической, аналитической, органической и



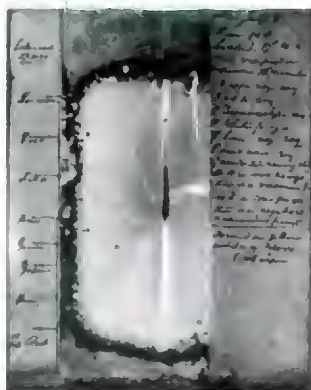
ХИМИЧЕСКІЙ КОНГРЕССЪ
въ
КАРЛСРУЭ.
(Письмо къ А. А. Воскресенскому.)

Химическій конгрессъ, только-что окончившійся въ Карлсруэ, составляетъ столь-замѣчательное явленіе въ исторіи нашей науки, что я считаю обязанностью хотя въ краткихъ словахъ описать вамъ засѣданія конгресса и результаты, до которыхъ онъ достигъ.

Существеннымъ поводомъ къ созванію международнаго химическаго конгресса служило желаніе уяснить и, если возможно, согласить основныя разногласія, существующія между послѣдователями разныхъ химическихъ школъ. Сначала г. Кекуле предлагалъ-было для разрѣшенія многіе вопросы: вопросъ о различіи частицы, атома и эквивален-

Статья Д. И. Менделеева в газете «Санкт-Петербургские ведомости» от 2 ноября 1860 г., посвящённая Международному конгрессу химиков в Карлсруэ.

29



Дагеротип солнечного спектра. 1842 г.

физической химии как самостоятельных разделов этой науки. Достижения неорганической химии состояли в открытии, главным образом с помощью химического анализа, большого числа новых

элементов и получении многих неорганических соединений. За первую половину XIX в. было открыто 25 элементов. В 1859 г. немецкие учёные Роберт Бунзен и Густав Кирхгоф создали метод оптического спектрального анализа, который позволил определять элементы по характерным линиям в их спектрах. Так обнаружили цезий, рубидий, таллий и индий. К концу 60-х гг. известных элементов насчитывалось 63, причём свойства многих удалось изучить достаточно полно. Это обстоятельство послужило одной из предпосылок открытия Дмитрием Ивановичем Менделеевым периодического закона (1869 г.) и разработки им периодической системы химических элементов.

В аналитической химии качественные и количественные методы стали приводиться в определённую систему. Немецкий химик Карл Фрезениус разработал схему анализа катионов (1841 г.) и разделил металлы на шесть аналитических групп (ионы каждой группы имеют характерные особенности в реакциях с сероводородом). В 1862 г. он основал первый журнал, посвящённый исключительно аналитической химии.

В фундамент органической химии лёг анализ многочисленных веществ животного и растительного происхождения. Их изучение показывало, что состоят они из ограниченного числа одних и тех же элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и некоторых других. Название «органическая химия» ввёл Берцелиус в 1806 г. По его мнению, искусственно могут быть получены только неорганические вещества, тогда как органические создаются в животных и растительных организмах под действием некоей «жизненной силы». Эти ложные представления тормозили развитие органической химии. Но вот в 1828 г. немецкий химик Фридрих Вёлер впервые искусственно получил природное органическое вещество мочевину из неорганической соли — цианата аммония. Это событие открыло дорогу к синтезу различных органических соединений.

К середине XIX в. органическая химия заняла господствующее положение в химических исследованиях За короткий срок удалось синтезировать и обнаружить в природных объектах множество веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Такое изобилие потребовало теоретических обобщений В 40—50-х гг. появилось немало теорий для объяснения химической природы и строения органических веществ. Была разработана удовлетворительная классификация органических соединений.

В 1849 г. английский химик Эдуард Франкленд получил первые металлоорганические соединения (диметил- и диэтилцинк), а в 1852 г. ввёл сам термин «металлоорганические соединения». Он же заложил начальные представления о валентности химических элементов. В 1858 г. немецкий химик Август Кекуле развил теорию валентности применительно к органическим соединениям и показал, что углерод четырёхвалентен; в 1865 г. он предложил циклическую структурную формулу бензола. Александр Михайлович Бутлеров разработал теорию химического строения органических соединений (1861 г.). Она объясняла феномен многообразия органических веществ. Вскоре теория была дополнена представлением о взаимном влиянии атомов в молекулах. В 1874 г. одновременно Якоб Вант-Гофф в Голландии и Ашиль Ле Бель во Франции заложили основы стереохимии — учения о пространственном строении молекул, К концу XIX столетия органическая химия представляла собой наиболее мощную и разветвлённую область химической науки.

Формирование физической химии проходило своеобразно. Она складывалась в ходе становления и развития отдельных дисциплин, в первую очередь электрохимии, термохимии и фотохимии. Электрохи-

ПЬЕР ЭЖЕН МАРСЕЛЕН БЕРТЛО
(1827—1907)



Он дважды занимал высокие государственные посты: возглавлял Министерство народного образования и изящных искусств, был министром иностранных дел Французской республики.

В Париже его именем названы улица и площадь. Не за заслуги на государственном поприще: Пьер Эжен Марселен Бертло снискал славу величайшего учёного XIX в. И не только как химик: ему принадлежат исследования по физике и биологии. Сотни его статей посвящены гуманитарным наукам: философии, археологии, истории, педагогике... Всего и не перечислишь.

Удивительно счастливо сложилась личная жизнь учёного. Один из его шестерых сыновей вспоминал: «Мои мать и отец молились друг на друга; никогда ни малейшая тень не застилала их счастья». Они умерли в один и тот же день, 18 марта, Марселен на три часа позже...

Редкая эрудиция, феноменальная память, лихорадочная страсть к работе были его основными чертами. Немецкий химик Юстус Либих сказал однажды, что Бертло делает открытия чуть ли не ежедневно.

В 1854 г. он опубликовал работу, которая сразу принесла ему мировую известность. Нагревая смесь глицерина с жирными кислотами в запаянных трубках, Бертло получил вещества, оказавшиеся аналогами природных растительных и животных жиров. Именно это исследование окончательно поставило крест на учении о «жизненной силе», согласно которому органические вещества могли порождаться только самой природой.

Учёный стал одним из величайших «мастеров» органического синтеза, сформулировал его основные принципы. Он впервые получил этиловый спирт гидратацией этилена в присутствии серной кислоты, муравьиную кислоту из оксида углерода и воды. Бертло осуществил прямой синтез ацетилена при температуре электрической дуги между угольными электродами в атмосфере водорода. Ацетилен он использовал как исходный продукт при синтезе ряда ароматических углеводородов. Перечень его достижений можно продолжать ещё долго.

Соотечественники называли Бертло «изобретателем термохимии». В этом преувеличении присутствует, однако, и некоторая доля истины. Конечно, Бертло не «изобрёл» термохимию: уже до него она начала оформляться в самостоятельную дисциплину. Заслуга учёного состояла в том, что он поднял термохимические исследования на принципиально новый уровень. Ему принадлежит разработка важнейших теоретических представлений о тепловых эффектах химических процессов: именно он ввёл понятия об эндотермических и экзотермических реакциях. Он был подлинным виртуозом термохимического эксперимента, изобрёл так называемую калориметрическую бомбу. Этот нехитрый аппарат позволил резко повысить точность определения теплот горения.

...Мифический царь Мидас обладал способностью обращать в золото всё, к чему прикасался. Поразительная особенность Бертло состояла в том, что любая проблема, привлёкшая его внимание, начинала сверкать неожиданными гранями. Органический синтез и термохимия — лишь наиболее яркие примеры. А ведь он ещё стоял у истоков формирования основных постулатов химической кинетики.
Бертло с увлечением занимался историей химии. В фундаментальной монографии «Происхождение алхимии» (1885 г.) он высказал принципиально новые идеи по поводу её возникновения, распространения и практического значения. Своему великому соотечественнику он посвятил книгу «Химическая революция. Лавуазье» (1890 г.).

мия своими успехами во многом обязана работам английского физика Майкла Фарадея, сформулировавшего законы электролиза (1833—1834 гг.). Для термохимии основополагающими стали труды российского химика Германа Ивановича Гесса, датчанина Юлиуса Томсена, француза Марселе-
на Бертло. К началу 90-х гг. высокого уровня достигло учение о растворах, благодаря исследованиям Вант-Гоффа в Голландии, Вильгельма Оствальда в Германии, Франсуа Рауля во Франции. Исключительно важным событием стала разработка шведским химиком Сванте Аррениусом


ZEITSCHRIFT
PHYSIKALISCHE CHEMIE

«Журнал физической химии» 1890 г.

теории электролитической диссоциации (1887 г.).
Условия протекания и особенности механизмов химических реакций стали получать теоретическое обоснование. Этому способствовали представление о химических равновесиях, успехи химической кинетики и учения о катализе. В 1864—1867 гг. норвежские учёные Като Гульдберг и Петер Вааге ввели понятие химического равновесия и математически выразили закон действующих масс — зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Дальнейшие достижения химической кинетики связаны с именами Бертло, Вант-Гоффа, Аррениуса, Оствальда.
Ещё одна дисциплина — химическая термодинамика — сформировалась главным образом благодаря американскому учёному Джозайе Гиббсу. Своеобразным итогом консолидации отдельных физико-химических дисциплин в самостоятельную область химии стало учреждение в Германии «Журнала физической химии» (1887 г.).
Обрела своё лицо коллоидная химия. Её основные понятия разработал англичанин Томас Грэм.

ВЕК XX

В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер сформулировал основы теории строения комплексных соединений — координационной теории.

Итак, к середине 90-х гг. здание классической химии в целом было возведено. Успехи химии в XIX в. связаны с тем, что она опиралась на атомно-молекулярное учение. Однако к исходу столетия оно утратило возможности дальнейшего развития. Ведь ничего не было известно о том, как устроен атом. Полагали, что все атомы любого химического элемента одинаковы. Разновидностей атомов столько же, сколько существует химических элементов. Атом — материальное тело, имеющее определённый вес. Вот, собственно, и весь «банк данных» классической атомистики. Как справедливо заметил в 1892 г. Менделеев, «атомы химических элементов остаются неизвестными в своей сущности и представляют только гипотезу».

Конечно, подобное обстоятельство не могло приостановить дальнейшего развития химических исследований. Однако всё чаще и чаще новые открытия, наблюдения, результаты экспериментов не получали необходимых теоретических объяснений.



Химия должна была обрести новую «точку опоры». Ей опять предстояла революция. И она действительно произошла, причём оказалась связана с революционными событиями в естествознании в целом, и прежде всего в физике, последнего десятилетия XIX в. Среди них назовём открытие рентгеновских лучей (1895 г.) и явления радиоактивности (1896 г.); окончательное доказательство существования электрона как мельчайшей отрицательно заряженной материальной частицы (1897 г.); обнаружение благородных газов — элементов, неспособных, как тогда думали, вступать в химические взаимодействия (1894—1898 гг.); формулировку квантовой гипотезы (1900 г.). Эти открытия легли в основу современной атомистики — учения о строении и свойствах атома. Именно оно во многом и определило особенности развития химии в XX столетии.

Оказалось, что атом — сложная система, состоящая из ядра и определённым образом располагающихся вокруг него электронов. Оказалось, далее, что атомы «не вечны»: в процессе радиоактивного распада атомы одного элемента могут превращаться в атомы другого. Оказалось, наконец, что у одного и того же элемента существуют разновидности ато-

ЛАУРЕАТЫ НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ ПО ХИМИИ

С 1901 по 1999 г. Нобелевской премии по химии был удостоен 131 учёный из 20 стран мира. Почти треть из них, 47 человек, — профессора из университетов и других научных учреждений США. На втором месте учёные Германии — 27 человек, на третьем химики Великобритании — 23 человека. Далее идут 7 представителей французской науки, 5 швейцарцев, 4 шведа, по 3 исследователя из Голландии и Канады. На долю ещё 12 стран приходится по одному лауреату премии по химии. Среди них и русский учёный Николай Николаевич Семёнов, удостоенный этой награды в 1956 г. «за разработку теории цепных химических реакций».

Трое из перечисленных лауреатов получили Нобелевскую премию дважды. Первой удостоилась столь высокого отличия Мария Склодовская-Кюри. Вместе с мужем, французским физиком Пьером Кюри, в 1903 г. она стала обладательницей Нобелевской премии по физике «за исследования явлений радиации, открытых профессором Анри Беккерелем». Вторая премия, теперь уже по химии, была присуждена Склодовской-Кюри в 1911 г. «за заслуги в исследованиях открытых ею элементов радия и полония, выделении радия и изучении природы и соединений этого удивительного элемента».
«За исследование природы химической связи и объяснение с её помощью структуры комплексных соединений» в 1954 г. стал нобелевским лауреатом американский химик Лайнус Карл Полинг. Всемирной его известности способствовали не только выдающиеся научные достижения, но и активная общественная деятельность. В 1946 г.,
после атомной бомбардировки Хиросимы и Нагасаки, он включился в движение за запрещение оружия массового уничтожения. Наградой ему послужила Нобелевская премия мира 1962 г.
Обе премии английского биохимика Фредерика Сенгера — по химии. Первую он получил в 1958 г. «за установление структур белков, особенно инсулина». Едва завершив эти исследования и ещё не дождавшись заслуженной награды, Сенгер погрузился в проблемы смежной области знаний — генетики. Спустя два десятилетия он, в сотрудничестве с американским коллегой Уолтером Гилбертом, разработал действенный метод дешифрирования структуры цепей ДНК. В 1980 г. это выдающееся достижение учёных было отмечено Нобелевской премией, для Сенгера — второй.
Когда профессора биохимии Гётеборгского университета Бу Мальмстрёма, в 1977—1986 гг. представителя Нобелевского комитета по химии, спросили: «Неужели мировые позиции советской химии действительно соответствовали только одной премии Н. Н. Семёнова?» — он ответил так: «Столь малое представительство российских химиков — следствие несомненных ошибок комитета и Королевской академии наук».
В начале XX в. в числе лауреатов Нобелевской премии не оказалось создателя периодической системы элементов Д. И. Менделеева, хотя он и номинировался на премию. Объясняется это тем, что при составлении завещания учредитель премий Альфред Нобель не счёл нужным обратиться за помощью к опытному юристу. Поэтому в тексте завещания было немало слабых мест, среди которых и требование присуждать премии за работы, «сделанные в течение прошедшего года». К середине 30-х гг. пришлось всё-таки отказаться от этого условия, затруднявшего избрание по-настоящему достойных претендентов. Но в первые десятилетия комитеты старались не преступать рамок, установленных завещанием и уставом, а великое научное прозрение русского учёного никак не укладывалось в «прокрустово ложе» уставных положений.
Создание периодической системы элементов датируется 1869 г., когда появилась первая статья Менделеева «Опыт системы элементов, основанной на атомном весе и химическом сходстве». Тем не менее в 1905 г. в Нобелевский комитет поступили первые предложения о присуждении ему премии. В 1906 г. Нобелевский комитет большинством голосов рекомендовал Королевской академии наук присудить премию Д. И. Менделееву. В обширном заключении председатель комитета О. Петтерсон подчёркивал, что к настоящему времени ресурсы менделеевской таблицы отнюдь не исчерпаны, а недавнее открытие радиоактивных элементов ещё более расширит её рамки. Однако на тот случай, если академики усомнятся в логике их аргументации, члены комитета в качестве альтернативы назвали и другую кандидатуру — французского учёного Анри Муассана. В те годы академики так и не сумели преодолеть существовавшие в уставе формальные препоны. В результате лауреатом Нобелевской премии 1906 г. стал Анри Муассан, награждённый «за большой объём проделанных исследований, получение элемента фтора и введение в лабораторную и промышленную практику электрической печи, названной его именем».
мов — изотопы. Они отличаются по массам (из-за разного количества нейтронов в ядре), но имеют одинаковые химические свойства.
Периодический закон получил строгое физическое обоснование. Появились электронные теории химической связи (ионной и ковалентной). Были созданы методы рентгеноструктурного и

рентгенофазового анализа, которые позволили проникнуть в глубины вещества. Гипотеза о квантах породила квантовую теорию строения атома, а позднее — квантовую механику.
В XVIII в. своими успехами химия была обязана сравнительно небольшому числу учёных. В XIX столетии

ОДЕТЫЕ В БЕЛОЕ...

Товарищи учёные, доценты с кандидатами!

В. С. Высоцкий

Когда представляют научного работника, обычно указывают его учёную степень (если, конечно, она есть). Сейчас в Российской Федерации этих степеней две — кандидат и доктор наук. Впервые же учёные степени появились в России в начале XIX в. Они пришли к нам из Германии, где кандидатами называли лиц, сдавших первый государственный экзамен; были, например, кандидаты богословия, медицины, права и т. д.

Исторически это название восходит к Древнему Риму. У римлян соискатель какой-либо должности назывался candidatus, дословно «одетый в белое». Кандидат надевал тогу ослепительно белого цвета (toga Candida) и обходил граждан, которых просил подать за него голос во время выборов. Порой и сейчас кандидаты в кандидаты заранее обходят членов учёного совета, вручают им автореферат диссертации и в явной или неявной форме просят подать за них голос во время тайного голосования на заседании совета. Правда, белых одежд они при этом не надевают.

А слово doctor в переводе с латыни означает «учитель». Сначала докторами называли преподавателей вообще. Почётное звание доктора появилось около 1130 г. в Болонском университете.

Позднее и другие университеты получили от императоров Священной Римской империи полномочия удостаивать докторской степени лиц, изучивших римское право. С 1231 г. Парижский университет начал присваивать степень доктора богословия. Затем появились доктора медицины, физики, логики, грамматики и даже нотариального искусства.

Степень доктора была (и остаётся поныне) высшей учёной степенью. Некогда её обладатель даже приравнивался к дворянскому сословию. За особые заслуги университеты стали вручать почётные докторские дипломы «с наивысшим отличием» *(лат.* honoris causa). Такой диплом получил в 1925 г. в Калифорнийском технологическом институте, знаменитом «Калтехе», выдающийся химик XX столетия, дважды лауреат Нобелевской премии Лайнус Карл Полинг (1901—1994). Как утверждал сам Полинг, такая оценка докторской степени была единственной за всю историю «Калтеха».

Кстати, доктора-учёные в ряде англоязычных стран, в частности в США, по старинной традиции называются докторами философии (от *англ.* Philosophy Doctor, сокращённо PhD). Некоторые университеты присваивают степень доктора наук (Doctor of Science). При этом имеются в виду только естественные науки. У докторов других наук свои названия, например DD (Doctor of Divinity) —доктор богословия; DL (Doctor of Laws) — доктор права и т. д.

В наши дни во многих странах первая учёная степень, которую имеют практически все выпускники университета, — бакалавр *(англ.* bachelor), но во Франции, например, бакалавром становится сдавший экзамены за курс средней школы и имеющий право поступать в высшую. Как и доктора, бакалавры бывают разные: BS, или BSc (Bachelor of Science), — бакалавр естественных наук; BA (Bachelor of Arts) — бакалавр гуманитарных наук; BMus — бакалавр музыки и т. д. Кстати, слово bachelor означает также «холостяк», что может привести к забавному недоразумению, если переводчик неопытный.

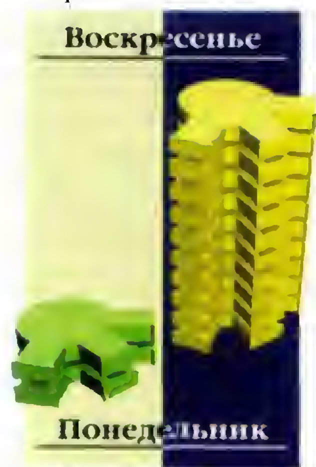
Вторая после бакалавра университетская степень — магистр *(англ.* Master). Магистры тоже бывают разных наук — естественных (MS, MSc), гуманитарных (MA), изящных (MFA — Master of Fine Arts), экономики и управления (MBA — Master of Business Administration) и даже стоматологии (MDS —

Master of Dental Surgery). А вот, скажем, МС (Master of Ceremonies) — никакой не магистр, а конферансье, ведущий.
В России история учёных степеней складывалась непросто (и по сей день I ещё не закончилась). В течение XIX столетия правила и порядок их присвоения неоднократно менялись. Изменения касались числа сдаваемых заранее экзаменов, порядка зашиты. Процедура полу-
химические исследования приобрели массовый и систематический характер. Но ещё вполне реально составить список крупных учёных-химиков и хронологический перечень важнейших открытий и событий. Для XX в. подобная задача невыполнима. Пожалуй, только для первой половины столетия можно нарисовать более или менее полную картину. Но в любом случае будут запечатлены лишь отдельные фрагменты и сколь либо целостного впечатления она не произведёт. В 50-х гг. началась современная научно-техническая революция, приведшая к громадному скачку в раз-
витии цивилизации. Химия оказалась в числе наук, которые получили особенно большое ускорение. Историкам в будущем предстоит немало потрудиться, чтобы дать объективную оценку и выявить наиболее фундаментальные достижения современной химии. Начиная с 1901 г. учёным за выдающиеся работы в области химии (а также физики, физиологии и медицины) присуждаются Нобелевские премии. Их получили более 130 исследователей-химиков. Перечисление только главных «химических событий» XX в. заняло бы несколько страниц. Сведения о некоторых успе-

чения степени была многоступенчатой. Вначале учёных степеней насчитывалось четыре: действительный студент, магистр, кандидат и доктор. Все прошедшие полный курс университета получали степень действительного студента. Степень кандидата присваивалась лучшим студентам, которые окончили университет со средним экзаменационным баллом не ниже 4,5 и представили рукописную диссертацию (наподобие нынешней дипломной работы).
С 1884 г. в России остались только степени магистра и доктора. Для получения магистерской степени (она примерно соответствовала современной кандидатской) надо было сдать экзамены, представить опубликованную диссертацию, а затем защитить её на учёном совете. Зато на докторскую степень уже не требовалось сдавать никаких экзаменов; видимо, считалось, что соискатель этой степени имеет не меньшие познания, чем члены совета.
Лицам, поступившим на государственную службу, учёные степени, согласно «Табели о рангах» Российской империи, давали право на занятие определённой должности и на титул, с которым следовало обращаться к данному чину. Так, действительный студент проходил всего лишь по XII классу из XIV существовавших и мог претендовать на чин губернского секретаря. Это соответствовало армейскому званию поручика. Кандидат и магистр шли по X (коллежский секретарь) и IX (титулярный советник) классам, что в армии соответствовало штабс-капитану и капитану (в кавалерии — штабс-ротмистру и ротмистру). Всех их следовало именовать «Ваше благородие». Доктора котировались выше — по VIII классу (гражданский чин — коллежский асессор, военный, до 1884 г., — майор), и к ним уже обращались «Ваше высокоблагородие».
Можно было дослужиться и до более высоких чинов. Например, доктор наук Д. И. Менделеев имел чин тайного советника (III класс, военный чин — генерал-лейтенант, обращение — «Ваше превосходительство»). Блестящий химик и композитор А. П. Бородин, будучи доктором медицины, числился действительным статским советником (IV класс, военный чин — генерал-майор) и тоже являлся «превосходительством».
Декретом от 10 ноября 1917 г. «Табель о рангах» упразднили. В 30-х гг. в СССР введены степени кандидата и доктора наук. Тогда же была создана Высшая аттестационная комиссия (ВАК), которая и утверждает присуждение этих степеней.
Сегодня для получения кандидатской степени необходимо, имея диплом о высшем образовании, закончить трёхгодичную аспирантуру (в заочной аспирантуре учёба продолжается четыре года).

Другой вариант — оформиться соискателем в вузе или научном институте, где есть учёный совет данной специализации, и выбрать себе руководителя. В любом случае надо сдать три экзамена: по специальности, языку (для химиков это, как правило, английский) и философии. После завершения экспериментов, написания диссертации и её краткого резюме — автореферата — необходимо пройти процедуру предварительной защиты в коллективе, где работают специалисты данного профиля. После утверждения учёным советом официальных оппонентов и сторонней организации, которая даёт компетентный отзыв о диссертации (так называемой ведущей организации), назначается день защиты, на которой могут выступить все желающие. На сам доклад соискателя отводится всего 20 минут (для докторской диссертации — 40 минут).
Наибольшую трудность в получении искомой степени, особенно для химика, представляет эксперимент, лежащий в основе диссертации. Он может длиться от года (в очень редких случаях) до десяти лет и более: часто получаются не те результаты, которые ожидались, либо реакция вообще не идёт — причин бывает масса.
В 90-х гг. XX столетия по примеру некоторых западных стран в России начали практиковать присуждение «промежуточных» степеней. Звание бакалавра присваивают тому, кто закончил четырёхлетний курс обучения в институте, а магистра — имеющему полное высшее образование. Принесёт ли это пользу, покажет будущее.
хах современной химии читатель найдёт в соответствующих разделах данного тома.
Ограничимся тем, что попытаемся обсудить, какие же основные черты присущи современной химии.
Одна из них может быть сформулирована так химия стала величайшей «производительной» силой. Слово «производительная» взято в кавычки потому, что в него вложен двоякий смысл. С одной стороны, эта сила выражается в многотоннажном производстве разнообразнейших химических продуктов. А в чём же состоит другой смысл? В стремительном рос-
те числа химических соединений, главным образом органических. Два-три десятилетия назад подсчёты свидетельствовали: каждую неделю в мире синтезируется не менее 10 тыс. новых органических веществ, а общее количество таковых оценивалось примерно в 5 млн. Ныне оно превысило 18 млн. Фактически, возможности органического синтеза беспредельны. Неорганических соединений на порядок меньше, но цифра получается тоже весьма внушительная.
Итак, химия постоянно и в массовом масштабе создаёт новые материальные объекты. Это не означает, что

Современная химия не может обойтись без точных математических расчётов и физических теорий.



Еженедельно в мире синтезируется не менее десятка тысяч новых химических соединений.

все они становятся предметом исследований. Вызывают интерес и получают практическое применение единицы, но ведь завтра могут привлечь внимание другие. Для прочих естественных наук такой феномен не характерен. Как гласит классическое определение, химия — это наука, которая изучает вещества и их превращения. Сюда бы следовало добавить: не только изучает, но и постоянно получает новые, ранее неизвестные.

Часто говорят, что химия создаёт «вторую природу». Действительно, количество синтезированных соединений значительно превосходит число веществ, даруемых человеку природой. Но создавая «вторую природу», химия наносит удар по «первой». Загрязнение окружающей среды приобрело глобальный масштаб. Сотнями миллионов тонн измеряется выброс различных химических веществ, губительных для всего живого...

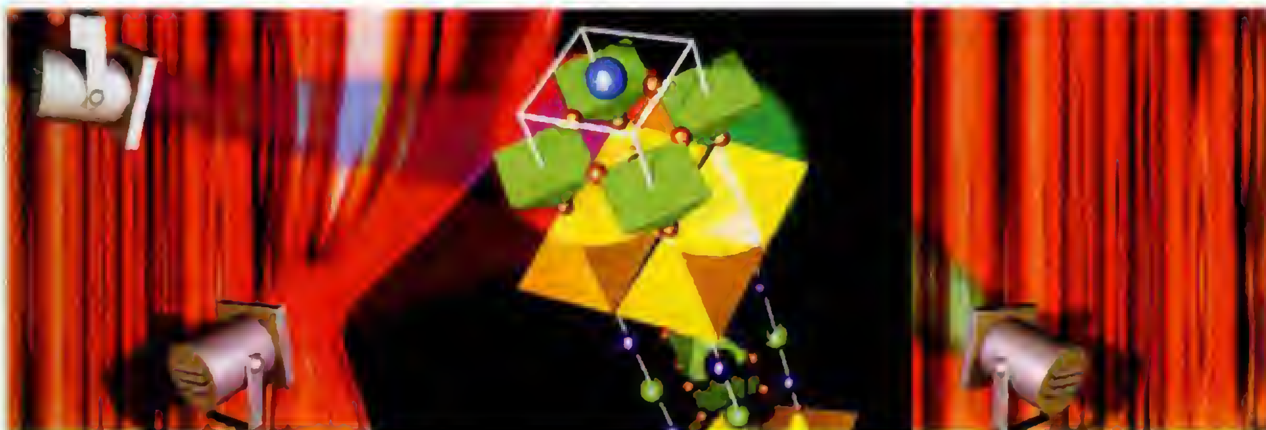
На протяжении столетий химия продвигалась вперёд путём проб и ошибок. Даже в XIX в. большинство химических соединений было синтезировано или выделено из природного сырья в значительной степени случайно — подобно тому как до разработки Д. И. Менделеевым периодической системы делом случая были открытия новых химических элементов. Получая те или иные результаты, химики часто не могли толком объяснить, как и почему они их получили.

В науке господствовал Случай. Этот своенравный господин склонен подчиняться одной лишь теории. По крайней мере, она ставит его в определённые рамки. Научная теория позволяет не только объяснять, но и предвидеть. И когда появились теории, заключавшие в себе возможности прогнозирования, химия начала переход из разряда наук эмпирических в разряд наук точных.



Словесная «вязь» в химических статьях всё чаще прерывалась «узорами» математических формул и уравнений. Они заметно экономили время исследователей. Вместо десятков экспериментов часто хватало одного-двух.

Знамение времени: химик сегодня должен знать высшую математику Современная химия опирается на мощный теоретический аппарат И сам термин «теоретическая химия» служит заглавием многих специальных книг. Современная химия — наука, в которой экспериментальные результаты опираются на теорию.



УСТРОЙСТВО ВЕЩЕСТВА
ИЗ ЧЕГО СДЕЛАН МИР

У ИСТОКОВ
АТОМИСТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ

Современные понятия элемента, атома и простого вещества, молекулы как совокупности связанных между собой атомов сформировались сравнительно недавно. Но атомистическая теория строения материи — учение о том, что все вещества состоят из мельчайших частиц, — прошла долгий и трудный путь.

Догадки древних, основанные лишь на размышлениях, в принципе, не так уж далеки от нынешних представлений: существуют определённые типы атомов (элементы), которые могут по-разному соединяться друг с другом, давая огромное разнообразие веществ с несхожими свойствами. Такое учение было величайшим достижением человеческого разума. Очень образно об этом сказал американский физик, лауреат Нобелевской премии Ричард Фейнман: «Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это — атомная гипотеза (можно называть её не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): все тела состоят из атомов — маленьких



Самая важная информация.

телец, которые находятся в беспрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе... содержится

невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Многочисленные эксперименты, проведённые физиками в начале XX в.. показали, что атомы состоят из ядер, вокруг которых движутся электроны — в этом отношении атомы напоминают Солнечную систему. Недаром модель атома, предложенную в 1911 г. английским физиком Эрнестом Резерфордом (1871 — 1937), назвали планетарной. Действительно, в Солнечной системе почти вся масса (99,87 %) сосредоточена в центральном светиле, а на планеты приходятся лишь сотые доли процента. Оказывается, в атомах тоже практически вся масса сосредоточена в ядре (в частности, в атоме водорода — 99,95 %).

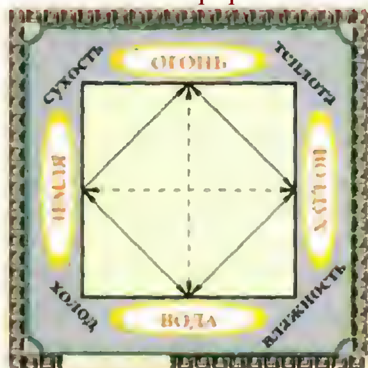
Но если сравнивать не массы, а размеры, то окажется, что атом намного более «пустой», чем Солнечная система. Её диаметр примерно в 4 тыс. раз больше диаметра Солнца. Размеры же атомов (порядка 10^{-10} м) приблизительно в 100 тыс. раз превышают размеры ядра (порядка 10^{-15} м для лёгких ядер)! Если увеличить ядро до 1 мм (булавочная головка), то сам атом вырастет до 100 000 мм = 100 м (размер футбольного поля). Ещё разительнее сопоставление объёмов ядра и атома — получается разница в 15 порядков. Это означает, например, что практически вся масса огромного свинцового куба с ребром 100 м (она равна 11 млн. тонн) сосредоточена в ядрах атома свинца, суммарный объём которых меньше спичечной головки! Трудно даже представить себе, насколько высока плотность ядерного вещества.

Ядра всех элементов состоят из положительно заряженных *протонов* (*р* от *греч.* «протос» — «первый») и

АТОМИСТИКА ДРЕВНИХ

Вероятно, древнегреческие мыслители первыми высказали предположение о том, что материальный мир един, а потому познаваем. Фалес (около 625 — около 547 до н. э.), наблюдая за различными превращениями веществ, пришёл к выводу, что все они являются разновидностями одного «первичного элемента» — начала всех веществ. Таким элементом Фалес считал воду. Анаксимен (VI в. до н. э.) называл первичным элементом воздух, Гераклит (VI—V вв. до н. э.) — огонь. Аристотель (384-^322 до н. э.) развивал учение о четырёх первоначалах — огне, воздухе, воде и земле. Элементы он считал не материальными субстанциями, подобными обычной воде или земле, а лишь носителями определённых качеств, которыми наделены все тела. Эти качества — теплота, холод, сухость и влажность.

Иначе подошли к учению о строении материи Левкипп (V в. до н. э.) и его ученик Демокрит. Их занимал вопрос о её делимости на всё более мелкие частицы — конечен ли этот процесс или бесконечен? Если деление можно продолжать как угодно долго, значит, материя непрерывна, и её структура принципиально не меняется при любом «увеличении». Если же деление нельзя продолжать бесконечно, рано или поздно мы дойдём до мельчайшей частички, которую Демокрит назвал атомом, что в переводе и означает «неделимый». Тут предполагалась дискретность (от *лат.* discretus — «прерывистый») материи: между мельчайшими её частичками — пустота.



Четыре первоначала Аристотеля.


LVCRETII CARI

Титульный лист поэмы Лукреция
«О природе вещей». Издание 1563 г.

С помощью атомистической теории древние философы пытались объяснить разнообразие форм материального мира. Например, логично было предположить, что существуют разные «сорта» атомов, отличающиеся размерами и формой. Все они могут каким-то способом сцепляться друг с другом. И это ключ к пониманию различий в свойствах веществ. Скомбинировав атомы иначе, как детали в конструкторе, можно одно вещество превратить в другое. Подобное доказательство существования атомов, или первоначал, приводил древнеримский поэт и философ Тит Лукреций Кар (I в. до н. э.) в поэме «О природе вещей»:

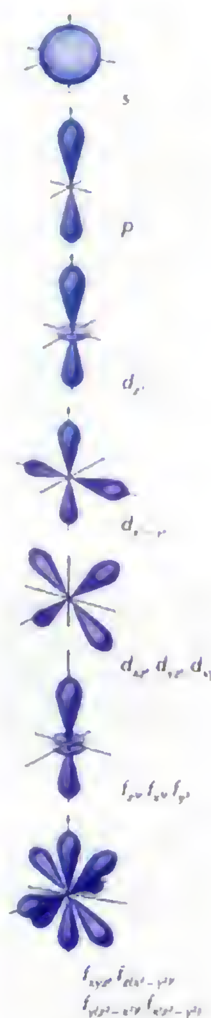
...существуют тела, которых
мы видеть не можем...
Ведь осязать, как и быть осязаемым,
тело лишь может.
И, наконец, на морском берегу,
разбивающем волны,
Платье сырее всегда, и, на солнце
вися, оно сохнет;
Видеть, однако, нельзя, как влага
на нём оседает,
Да и не видно того, как она исчезает
от зноя.
Значит, дробится вола
на такие мельчайшие части,
Что недоступны они совершенно
для нашего глаза...
Ибо лежит за пределами нашего
чувства
Вся природа начал. Поэтому
раз недоступны
Нашему зренью они, то от нас
и движенья их скрыты...

Вот посмотри: всякий раз, когда
солнечный свет проникает
В наши жилища и мрак прорезает
своими лучами,
Множество маленьких тел в пустоте,
ты увидишь, мелькая,
Мечутся взад и вперёд *в лучистом*
сиянии света.
Знай же: идёт от начал всеобщее
это блужданье...
Так, исходя от начал, движение
мало-помалу
Наших касается чувств,
и становится видимым также
Нам и в пылинках оно, что движутся
в солнечном свете,
Хоть незаметны толчки, от которых
оно происходит...

Читая эти строки, нельзя не удивиться тому, что две тысячи лет тому назад люди, не имея научных приборов, додумались до столь тонких вещей, как существование атомов и их непрерывное движение, похожее на броуновское.



Академия Платона. Мозаика. I в. до н. э.



Форма атомных орбиталей.

не имеющих заряда *нейтронов* (n; от *лат.* neutrum — «ни то, ни другое»). Только ядро атома водорода состоит из единственного протона. Число протонов в ядре *(Z)* определяет *атомный номер* химического элемента (под этим номером он и числится в периодической системе), а сумма протонов и нейтронов называется *массовым числом (A);* очевидно, что оно всегда целое. Протоны и нейтроны имеют общее название — *нуклоны* (от *лат.* nucleus — «ядро»). Термином *нуклид* обозначают атом с определённым атомным номером *Z* и массовым числом *A,* т. е. с определённым набором протонов и нейтронов. Нуклиды с одним и тем же атомным номером, но с разными массовыми числами называются *изотопными нуклидами* или просто *изотопами* (от *греч.* «изос» — «равный» и «топос» — «место»). Другими словами, в ядрах всех изотопов данного элемента содержится одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Нуклиды обозначают символом элемента и массовым числом: ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O; другая форма записи: углерод-12, азот-14, кислород-16. Если массовое число не указывать, то подразумеваются все природные изотопы данного элемента. Иногда указывают и атомный номер элемента, но это не обязательно, поскольку символ элемента однозначно связан с определённым Z. Так, для атомов водорода *Z*=1, для азота Z=7, для кислорода *Z*=8 и т. д. Разных нуклидов значительно больше, чем элементов. Например, в природе найдены три изотопа водорода — нуклиды ^{1}H, ^{2}H (другое обозначение D — дейтерий) и ^{3}H (или T — тритий), три изотопа углерода (^{12}C, ^{13}C и ^{14}C), четыре — серы, пять — кальция, шесть — селена, семь — молибдена, восемь — кадмия, девять — ксенона и десять — олова (это рекорд). Есть и элементы-

одиночки, представленные всего одним нуклидом: ^{9}Be, ^{19}F, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{31}P и др. Некоторые природные нуклиды нестабильны: со временем они распадаются; это — радионуклиды (см. статью «Превращения атомных ядер»).

Если атом нейтрален, его положительно заряженное ядро удерживает столько же отрицательно заряженных *электронов* (*e*), сколько протонов в ядре. Электроны в атомах формируют *оболочки,* называемые также *энергетическими уровнями.* Из всех возможных способов расположения электронов в атоме данного элемента реализуется тот, при котором энергия атома, т. е. системы «ядро — электроны», является минимальной. Чем ближе к ядру расположены электроны, чем больше сила притяжения между ними и ядром, тем меньше суммарная энергия атома. А по мере увеличения числа электронов они стремятся расположиться подальше друг от друга, что уменьшает взаимное отталкивание электронов и также снижает энергию атома. При расчёте полной энергии атома следует учитывать оба эти фактора. Неудивительно, что подобные расчёты представляют собой очень сложную задачу.

Электрон движется около ядра в определённом пространстве, которое называется *атомной орбиталью.* Орбитали могут иметь разную форму — шарообразную (*s*-орбиталь), гантелеобразную (*p*-орбиталь) или более сложную (*d*-, *f*-орбитали и т. д.), В этом отношении между движением планет вокруг Солнца и движением электронов около ядра нет ничего общего: электроны подчиняются другим (квантовым) законам. На каждой орбитали могут одновременно находиться максимум два электрона, обладающие противоположными спинами (спин — собственная характеристика электрона, имеющая квантовую при-

АРИСТОТЕЛЬ ПРОТИВ АТОМОВ

Почему же удивительно стройная атомистическая гипотеза древних долго не получала признания? Учение Демокрита и других атомистов натолкнулось на ожесточённое сопротивление Аристотеля. Он показал, что неизбежное для учения об атомах понятие пустоты несёт в себе логическое противоречие: ведь пустота — это «ничто», а как может быть то, чего не существует? Следовательно, пустоты в мире нет, это — абстракция, лишённая смысла. «Natura abhorret vacuum» — «природа не терпит пустоты» *(лат.).* Данный постулат в течение многих столетий был основой так называемой аристотелевой физики. Из-за огромного авторитета Аристотеля атомная гипотеза строения материи два тысячелетия оставалась на задворках науки...

роду). Графически орбитали часто изображают в виде ячеек, а находящиеся на них электроны — стрелками (стрелки, направленные в разные стороны указывают на противоположные спины двух электронов).

Для первого, самого нижнего энергетического уровня (K-оболочка) возможна только s-орбиталь, для второго (L-оболочка) —*s* и *p,* для третьего (M-оболочка) — *s, p* и *d* и т. д. Для изолированного атома орбитали с одинаковой формой и энергией образуют энергетические подуровни (подслои). Их обозначают, указывая номер уровня и характер орбитали, скажем 2*s,* 4*f* Справа вверху указывают число электронов на данной орбитали, например $1s^1$ (у атома водорода) или $5d^{10}$ (у атома золота). На каждом подуровне может поместиться строго определённое число электронов: на s-подуровне — 2 (он состоит из одной s-орбитали), на p-подуровне — 6 (три p-орбитали: p_x, p_y, p_z), на d-подуровне — 10 (пять d-орбиталей: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) , а на *f*-подуровне — 14 (семь *f*-орбиталей). При последовательном заполнении подуровней электроны ведут себя примерно так, как пассажиры, входящие в пустой автобус: они вначале рассаживаются на сиденьях по одному, и лишь когда все места у окошек заняты, начинают занимать соседние.

Энергия данной орбитали не постоянна: она снижается (причём не всегда плавно) при переходе от более лёгких к более тяжёлым атомам. Это объясняется тем, что для лёгких атомов энергия данного уровня определяется в основном притяжением электронов к ядру, тогда как для тяжёлых атомов

велико влияние взаимного отталкивания электронов. В результате происходит как бы соревнование между разными энергетическими уровнями.

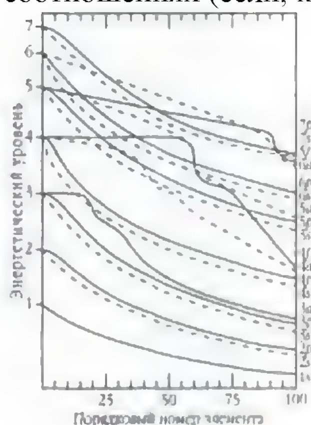
Эта особенность позволяет понять ряд «исключений» в размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням некоторых элементов. Всё это очень важно для объяснения химических свойств элементов: ведь именно перестройка электронных орбиталей при сближении атомов и составляет сущность химической реакции.

ТАКАЯ РАЗНАЯ МАТЕРИЯ

Основные формы, в которых существует материя, называются её *агрегатными,* или *фазовыми, состояниями.* Традиционно таковыми считаются твёрдое вещество, жидкость и газ. Однако многообразие форм материи этим не исчерпывается. Например, плазму — газ, содержащий одинаковые количества отрицательно и положительно заряженных частиц, — иногда называют четвёртым состоянием вещества.

ГАЗЫ

Газы не имеют собственной формы и объёма и, как правило, смешиваются друг с другом в любых соотношениях (если, конечно, между ними не идёт



Изменение энергии орбиталей в зависимости от порядкового номера элемента.



При переходе от твёрдого состояния вещества к газообразному взаимодействие между частицами ослабевает.



химическая реакция). Эти свойства газов обусловлены тем, что молекулы в них находятся далеко друг от друга. Доля свободного объёма, т. е. пространства, не занятого самими молекулами, в газах при нормальных условиях (атмосферном давлении и температуре 0 °С) составляет более 99%. В этом объёме молекулы газов хаотически движутся с большой скоростью, постоянно сталкиваясь друг с другом. Собственно, само слово «газ» происходит от греческого «хаос»; этот термин ввёл в XVII в. нидерландский естествоиспытатель Ян Баптист ван Гельмонт (1579—1644).

При небольших давлениях межмолекулярными взаимодействиями в газах можно пренебречь, т. с. разные газы ведут себя практически одинаково (если говорить о физических, а не химических свойствах). Такое состояние газа называется *идеальным* и описывается уравнением, связывающим его давление p, объём V, число молей n и температуру T: $pV = nRT$, где R — универсальная газовая постоянная (R = 8,31 Дж/(моль•К)=0,082 (л•атм)/(моль • К)).

Особенно сильно межмолекулярные взаимодействия проявляются при высоких давлениях и низких температурах, когда молекулы газа находятся близко друг к другу. В этом случае для описания свойств реального газа необходимо учитывать собственный объём молекул, а также силы притяжения между ними (см. статью «Волшебное число химиков»),

СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ И КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Газ превращается в жидкость, когда энергия взаимного притяжения молекул превышает их кинетическую энергию (энергию движения). Так как силы межмолекулярного притяжения становятся значимыми только при малых расстояниях между молекулами, сжижению, или *конденсации* (от *лат.* condensatio — «сгущение», «уплотнение»), способствует повышение давления. Кроме того, к сжижению ведёт понижение температуры, поскольку кинетическая энергия молекул при этом уменьшается.

Итак, если температуру не снижать, то для конденсации газа необходимо значительное повышение давления. Чем выше температура, тем большее давление надо приложить. В конце концов можно достичь такой температуры, при которой газ невозможно перевести в жидкое состояние ни под каким давлением. Самая высокая температура, при которой газ ещё удаётся превратить в жидкость повышением давления, называется его *критической температурой.* Соответственно, давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется *критическим давлением.* Критические температура и давление вещества зависят от сил межмолекулярного притяжения, поэтому они индивидуальны для каждого вещества и являются его характеристическими постоянными.

При температурах выше критической вещество находится в особом состоянии. Оно полностью занимает объём сосуда, что свойственно газам. Однако плотность его может быть значительно выше, чем у газов. Поэтому для данной фазы обычно используют название *сверхкритический флюид* (от *лат.* fluidus — «текучий»).

ЖИДКОСТИ

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твёрдыми веществами. Силы взаимного притяжения молекул в жидкостях достаточно велики, чтобы удерживать молекулы вместе, так что, в отличие от газов, жидкости имеют постоянный объём. В то же время эти силы недостаточны, чтобы держать молекулы в жёсткой упорядоченной структуре, и потому у жидкостей нет постоянной формы.

Если в газах доля свободного объёма составляет более 99%, то в жидкостях — обычно лишь около 3%. То есть плотности жидкостей значи-

тельно выше и приближаются к плотностям твёрдых тел. Поскольку молекулы жидкого вещества уже находятся в довольно тесном контакте, сжимаемость жидкостей на много порядков ниже, чем газов.

Во внутреннем объёме жидкости молекулы имеют максимально возможное число «соседей», а на поверхности образуют меньше связей и потому обладают избытком энергии. Этим обусловлено одно из важнейших свойств жидкости — *поверхностное натяжение:* жидкость всегда стремится уменьшить свою поверхность. Вот почему свободно падающая жидкость принимает форму капли, а в невесомости — форму шара, поверхность которого при данном объёме минимальна.

Подобно молекулам газа, молекулы жидкости находятся в постоянном, хотя и сильно ограниченном, движении. Некоторые из них обладают достаточной энергией, чтобы преодолеть силы межмолекулярного притяжения и, оторвавшись от поверхности жидкости, перейти в газовую фазу. Этот процесс — *испарение* — происходит непрерывно. Одновременно идёт и обратный процесс — конденсация, когда молекулы из газовой фазы возвращаются в жидкую. При неизменной температуре в замкнутом объёме между процессами испарения и конденсации устанавливается динамическое равновесие, и давление пара принимает постоянное значение; это *давление насыщенного пара* жидкости при данной температуре.

Если температура повышается, всё больше молекул в жидкости приобретают необходимую для испарения энергию, поэтому давление насыщенного пара увеличивается. Наконец, когда давление пара сравнивается с внешним давлением, начинается интенсивное испарение не только на поверхности жидкости, но и в её объёме — *кипение.* При постоянном давлении температура кипения жидкости также постоянна.

Зависимость температуры кипения жидкостей от внешнего давления учитывал немецкий физик Габриель

Даниель Фаренгейт (1686—1736), занимаясь калибровкой изготовленных им первых точных термометров. Например, при понижении атмосферного давления с 760 до 735 мм рт. ст. температура кипения воды уменьшается со 100 до 99 °С. В высокогорной местности, где атмосферное давление мало, вода кипит при ещё более низкой температуре, поэтому варить пищу приходится дольше. И наоборот, еду можно приготовить быстрее в специальной кастрюле-скороварке, где создаётся давление 1,9 атм, так что вода кипит при 118 °С!

ТВЁРДЫЕ ТЕЛА

В твёрдом веществе каждая молекула удерживается межмолекулярными силами в определённом положении относительно своих соседей. Твёрдые тела обладают очень малой сжимаемостью, поскольку доля свободного объёма в них обычно ещё меньше, чем в жидкостях. Так что плотность данного вещества в твёрдом состоянии, как правило, больше,



Старинные термометры.
Слева — термометр, показывающий минимальную и максимальную температуру, которая наблюдалась с момента его установки.
В центре — термометр, показывающий температуру по Цельсию, Реомюру и Фаренгейту.
Справа — термометр конца XIX в. со шкалами по Реомюру и Цельсию.

чем в жидком. Одним из исключений является вода, плотность которой при нормальном давлении выше плотности льда.

Большинство твёрдых веществ находится в *кристаллической форме:* их частицы — молекулы, атомы или ионы — расположены в строгом порядке, образуя регулярную пространственную структуру — *кристаллическую решётку.* Поэтому при переходе жидкости в твёрдое состояние молекулы ведут себя подобно солдатам, получившим команду к построению.

Вместе с тем частицы в кристаллической решётке не неподвижны, они постоянно совершают колебательные движения. Если частицы, расположенные на поверхности твёрдого вещества, приобретают энергию, достаточную для преодоления силы притяжения остальных частиц в кристалле, то они «улетают», образуя пар. Все твёрдые вещества имеют определённое давление пара, хотя оно обычно очень мало, особенно для ионных кристаллов. Так, для NaCl давление пара, равное всего 0,001 мм рт. ст.

ТЕКУТ ЛИ ОКОННЫЕ СТЁКЛА?

Обычное оконное стекло по своему строению не кристаллическое вещество, а жидкость, только очень вязкая. Лишь при сильном нагревании стекло начинает заметно течь. При этом температуры плавления, которая характеризует тела кристаллического строения, у стекла не существует: размягчение по мере повышения температуры происходит постепенно. Вещества с подобными свойствами так и называются — стеклообразные, или просто стёкла.

Однако до сегодняшнего дня никто не замечал, чтобы оконное стекло стекало в сторону подоконника. Если бы стекло хоть в малейшей степени было текучим, люди не могли бы строить современные мощные оптические телескопы, такие, например, как самый крупный в мире телескоп в

чилийской пустыне Атакама, названный «Очень большим оптическим». Диаметр его зеркала 8,2 м. Точность шлифовки зеркала исключительно высока, малейшие деформации стекла недопустимы.

С другой стороны, при исследовании средневековых витражей, изготовленных из цветных стёкол, выяснилось: в нижней части они толще, чем в верхней. Некоторые учёные сделали вывод, что это следствие очень медленного, на протяжении многих веков, течения стекла под действием собственного веса, и даже предложили использовать данное свойство для установления времени изготовления старинных стёкол. У химиков существовало поверье, что

длинные стеклянные трубки и палочки нельзя долго хранить в вертикальном положении, так как они постепенно изгибаются. Об этом можно было прочитать ещё в начале XX в. в книге известного немецкого учёного, лауреата Нобелевской премии по химии Вильгельма Оствальда (1853—1932) «Физико-химические исследования».

Английский исследователь Роберт Джон Рэлей (1875—1947), сын знаменитого физика, Нобелевского лауреата Джона Уильяма Рэлея, решил проверить эти утверждения экспериментально. Такая проверка обычно связана с измерением вязкости: зная вязкость, можно рассчитать величину деформации, например, за 10 или 100 лет.

Вязкость — свойство жидкости (или газа) оказывать сопротивление перемещению отдельных слоёв друг относительно друга, а также перемещению твёрдого тела, помещённого в жидкость. В Международной системе единиц (СИ) вязкость имеет размерность Па•с, но на практике распространена внесистемная единица вязкости пуаз (П): 1 П = 0,1 Па•с. Она названа в честь французского физика Жана Луи Пуазейля (1799—1869), который вывел формулу для объёма жидкости V, протекающей за время г по трубе с гладкими стенками длиной 1 и диаметром R при разнице давлений на концах трубы Δp: $V = \pi \Delta p t R^4 / 8 \eta l$, где η — вязкость жидкости.

Однако измерить вязкость стекла при комнатной температуре Рэлей не мог. Оценки, основанные на определении вязкости разогретых выше 500 °С

стёкол, дают для 20 °С значение 10^{21} П. Для сравнения: вязкость воды при 20 °С равна 0,01 П, глицерина — 15 П, смолы — примерно 10^8 П. Отсюда следует, что стекло в 10 трлн. раз более вязкая жидкость, чем смола.

В 1923 г. Рэлей провёл следующий опыт. Он взял стеклянный стержень длиной около 1 м и диаметром 5 мм, поместил его в горизонтальном положении на два штыря, вбитых в кирпичную стену, так, чтобы стержень опирался на них только своими концами. К центру стержня был подвешен груз массой 300 г. (Как потом выяснилось, эта нагрузка составляет примерно треть от максимальной: точно такой же стержень ломался от нагрузки чуть больше 1 кг.) Пол тяжестью груза стержень сразу прогнулся на 28 мм в центральной части. И в течение семи лет это значение практически не менялось. К 1930 г., когда опыт завершился, провисание стержня под нагрузкой увеличилось ещё всего на 1 мм, причём это изменение в положении груза относительно стены произошло в первые три года и было вызвано скорее всего деформацией самой стены.

О результатах этого необычного эксперимента Рэлей написал в статье, которую озаглавил «Могут ли стеклянные трубки и стержни изгибаться под действием собственного веса?». Она была опубликована в журнале «Nature» («Природа») в 1930 г. Любопытно отметить, что фамилия автора статьи приведена без инициалов, в отличие от имён других авторов в том же номере. И это

*Процесс перехода твёрдого вещества в пар называют возгонкой или сублимацией. Обратный процесс — кристаллизация из пара.

(0,133 Па), достигается при нагреве кристалла до 567 °С. А чтобы получить такое же давление пара для CaF_2, нужна температура 1195 °С. Ещё труднее испаряются некоторые металлы; рекорд принадлежит вольфраму: 0,001 мм рт. ст. при 2975 °С.

С повышением температуры энергия колебаний молекул твёрдого вещества увеличивается, и когда она превышает энергию межмолекулярного притяжения, кристаллическая решётка разрушается — происходит *плавление* кристалла.

Существуют твёрдые вещества, частицы которых не настолько строго упорядочении:, чтобы образовать правильную кристаллическую решётку. Такие вещества принято называть *аморфными* (от *греч.* «аморфос» — «бесформенный»). В отличие от кристаллических, они не имеют определённой температуры плавления, а постепенно размягчаются в некотором интервале температур. К аморфным веществам относятся стекло, природные и синтетические смолы, многие пластмассы.

не опечатка: учёный был лордом. Этот титул Рэлей унаследовал от отца, которому он был пожалован за выдающиеся научные достижения. А лорды-учёные подписывали свои статьи без имени.

Но самое интересное произошло ровно через два месяца после публикации Рэлея. В том же журнале и точно под таким же названием была напечатана статья другого учёного — К. А. Спенсера. Оказалось, он проводил аналогичный эксперимент, с той лишь разницей, что занимался этим делом не для удовлетворения собственного любопытства, а по долгу службы: учёный работал в известной американской фирме «Дженерал Электрик» в лаборатории технологии стекла. Вместо стержня Спенсер использовал прямую стеклянную трубку длиной 1,1 м и диаметром 1 см при толщине стенок 1 мм. Нагрузка в его опыте была более солидной — 885 г, что приближалось к пределу прочности трубки.

Спенсер начал опыт в 1924 г., и трудно сказать, сколько бы он продолжался, если бы исследователь не прочитал статью Рэлея. После этого его терпение не выдержало, хотелось сравнить свои результаты с опубликованными. Итак, через шесть лет после начала опыта Спенсер снял груз. На этот раз изменения были налицо: трубка провисла в центре на 9 мм.

При оценке результатов этого опыта не следует забывать, что нагрузка была близка к предельной и в десятки раз превышала вес самой трубки. Да и опыт продолжался немалое время.

А главное — более поздние эксперименты показали, что подобная деформация не является результатом вязкого течения стекла.

Это доказал тот же Спенсер. Он намотал тонкие стеклянные нити на трубку диаметром 2 см и выдержал их в таком состоянии в течение длительного времени при небольшом подогреве. Когда нити сняли с трубки, они оказались изогнутыми по дуге радиусом около 60 см. Однако когда их поместили на поверхность ртути, где практически нет трения, нити стали выпрямляться — сначала быстро, потом медленнее. Если бы деформация была результатом течения стекла, нити никогда бы не выпрямились!

Причину остаточной деформации стекла выяснили лишь в начале 50-х гг. Оказывается, в нём под влиянием нагрузки происходит медленная диффузия катионов Na^{+}, которых в обычном стекле много. После снятия нагрузки эти катионы постепенно возвращаются к исходному положению, и в конце концов стеклянное изделие вновь принимает прежнюю форму.

Итак, опыты дали однозначный результат: стекло не течёт под нагрузкой и тем более под действием собственного веса.

Почему же тогда стеклянные трубки действительно нередко имели заметный изгиб, а старинные стёкла утолщены в нижней части?

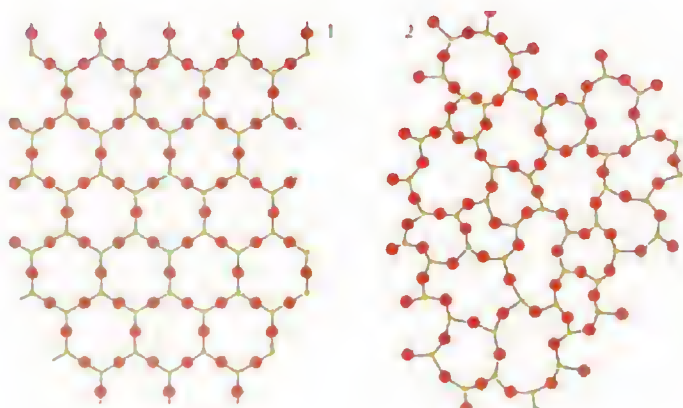
Спенсер нашёл этому довольно правдоподобное объяснение. До того как в самом начале 20-х гг. XX в. был

введён машинный способ вытягивания стеклянных трубок, эту работу делали вручную. Но и самый искусный стеклодув не мог получить идеально прямую трубку длиной до 1 м и более. В лаборатории стеклянные трубки хранили (да и сейчас часто хранят) в вертикальном положении в специальных стойках где-нибудь за шкафом в углу. Химики, разумеется, старались выбирать для себя трубки поровнее, и таким образом происходила естественная отбраковка изогнутых трубок. Так появился (и даже вошёл в некоторые учебники) миф о самоизгибании трубок.

Теперь несколько слов о средневековых витражах. Здесь причина неравномерной толщины стекла ещё интереснее, и связана она со старинной технологией изготовления оконных стёкол. Искусный

стеклодув набирал на конец трубки большой, килограмма на четыре, кусок размягчённого стекла и выдувал из него пузырь, который затем сплющивал. Получался на удивление однородный (для ручной работы) диск диаметром метра полтора, с наплывом по краям. Из этого диска и нарезали (от центра к краям) узкие стёкла для витражей. С одной стороны (там, где был край диска) они были немного толще, и при установке такого куска в оконный переплёт его, как правило, размешали толстой частью вниз. Спустя столетия, когда старинная технология изготовления оконного стекла была давно забыта, возникла мысль, что утолщение внизу стекла — это результат его стекания.
*Плавление — процесс переходя твёрдого вещества в жидкость. Обратный процесс называют кристаллизацией из жидкой фазы (расплава).

45



Строение кристаллического (1) и аморфного (2) вещества.

«НЕОБЫЧНЫЕ» СОСТОЯНИЯ МАТЕРИИ

Плазма — электрически нейтральный, сильно ионизированный газ, состоящий из положительно заряженных ионов, электронов и нейтральных молекул. Во многих отношениях плазма ведёт себя как обычный газ и подчиняется законам газовой динамики.

Чтобы превратить газ в плазму (ионизировать его), нужно затратить большую энергию, которая называется *энергией ионизации.* Легче всего ионизируются пары щелочных металлов (энергия ионизации цезия — 375 кДж/моль), труднее всего — благородные газы (для гелия энергия ионизации равна 2372 кДж/моль). Плазма возникает в разрядах молний, в пламени. Верхние слои атмосферы Земли также представляют собой плазму, образовавшуюся под действием солнечного излучения.

Плазму можно создавать искусственно, подвергая нейтральный разреженный газ действию электрического поля (как в лампах дневного света) или очень высоких температур.

Звёзды состоят из высокоионизированной плазмы, в которой атомы теряют уже не один внешний, а все электроны, для чего требуются колоссальные температуры. Так, для потери атомом бериллия одного электрона необходима энергия 900 кДж/моль, чтобы оторвать второй электрон, нужно уже 17бО кДж/моль, третий — 14 850 кДж/моль, а четвёртый (и последний) — 20 900 кДж/моль! Чтобы атомы при столкновениях имели такую кинетическую энергию, вещество надо нагреть почти до 2 млн. градусов.

По-видимому, большая часть Вселенной состоит из плазмы, порождённой чрезвычайно высокими температурами или радиацией. Таким образом, «необычным» это состояние материи является только с нашей, земной точки зрения.

Стекло трудно однозначно отнести к одному из двух состояний материи — жидкому или твёрдому. Оно обладает свойствами твёрдых веществ, но в то же время имеет структуру жидкостей.

Почему же расплавленное стекло при охлаждении не кристаллизуется? Дело в том, что при охлаждении расплавленного стекла его вязкость возрастает очень быстро, и ионы не успевают

перестроиться и образовать правильную кристаллическую решётку. Подобным же образом ведёт себя, например, глицерин, который трудно закристаллизовать ($t_{пл}=20°C$). В стеклообразном состоянии можно получить даже металл, если его расплавить, а потом охладить с очень большой скоростью — миллионы градусов в секунду.

Тем не менее в специальных условиях стекло можно всё же получить и в кристаллическом состоянии. Такие



Плазменная горелка.

материалы называются *ситаллами.* Они обладают ценными механическими, оптическими и электрическими свойствами, которые можно целенаправленно менять, изменяя химический состав стёкол.

Жидкие кристаллы — вещества, которые ведут себя одновременно как жидкости и как твёрдые тела. Молекулы в жидких кристаллах, с одной стороны, довольно подвижны, с другой — расположены регулярно, образуя подобие кристаллической структуры (одномерной или двумерной). Часто уже при небольшом нагревании

правильное расположение молекул нарушается, и жидкий кристалл становится обычной жидкостью. Напротив, при достаточно низких температурах жидкие кристаллы замерзают, превращаясь в твёрдые тела.

Регулярное расположение молекул в жидких кристаллах обусловливает их особые оптические свойства. Свойствами жидких кристаллов можно управлять, подвергая их действию магнитного или электрического поля. Это используется в жидкокристаллических индикаторах часов, калькуляторов, компьютеров и последних моделей телевизоров.



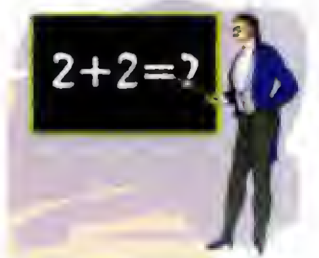
Приглядевшись к сколу стекла, можно увидеть, что это твёрдое вещество имеет некристаллическую структуру.

ВОЛШЕБНОЕ ЧИСЛО ХИМИКОВ

ВНАЧАЛЕ БЫЛА СТЕХИОМЕТРИЯ...

Выдающийся немецкий философ Иммануил Кант как-то заметил, что в некоторых ветвях естественных наук истинной науки столько, сколько в них математики. Эти слова произвели глубокое впечатление на немецкого химика Иеремию Вениамина Рихтера (1762—1807): даже свою докторскую диссертацию он назвал «Использование математики в химии». А ещё Рихтер сформулировал правило, которым химики пользуются уже более двух столетий. Основываясь на результатах собственных экспериментов, а также работ предшественников, он вывел закон, согласно которому вещества взаимодействуют в строго определённых соотношениях, причём массы и исходных веществ, и продуктов реакции можно рассчитать заранее. Впервые в истории химии Рихтер записал количественные уравнения реакций, позволяющие, как выразился бы современный химик, рассчитать теоретический выход продукта.

Все эти идеи, известные сейчас даже школьнику, Рихтер изложил в 1793 г. в своём главном труде «Начальные основания стехиометрии». Введённое им понятие *стехиометрии* (от *греч.* «стойхеон» — «основание», «элемент» и «метрео» — «измеряю»), т. е. массовых или объёмных соотношений реагирующих веществ, стало одним из ключевых в химии.



КОНТ ПРОТИВ КАНТА

О соотношении химии и математики, помимо Канта, высказался также французский учёный Огюст Конт, основатель философии позитивизма и автор формальной классификации наук. И причём высказался прямо противоположным образом. «Любую попытку применить математические методы при изучении химических вопросов, — писал Конт в 1830 г., — следует рассматривать как абсолютно неразумную и противоречащую духу химии... Если когда-нибудь математический анализ займёт в химии видное место — что, к счастью, почти невозможно, — то это приведёт к быстрому и полному вырождению этой науки».

Для нас высказывание Конта звучит более чем странно, но два столетия назад многие химики нетвёрдо знали даже... четыре правила арифметики. Доказательством может служить труд Рихтера «Начальные основания стехиометрии», в котором он объясняет своим коллегам: «Если одно число прибавляется к другому, то между ними следует поместить знак „+" (который называется плюсом), если же мы хотим произвести вычитание, то между ними ставится знак „-" (который называется минусом). Например, 19 + 424 Означает, что мы прибавляем 19 к 424, что даёт 443; а запись 424 - 19 означает, что мы отнимаем 19 от 424, что даёт 405»,

ГИПОТЕЗА АВОГАДРО: ПОЛВЕКА НЕПРИЗНАНИЯ

Французский учёный Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850) прославился и как физик, и как химик. Его имя носят газовые законы, которые сыграли большую роль в разработке атомно-молекулярного учения. В 1802 г. Гей-Люссак установил, что объём газа при постоянном давлении увеличивается пропорционально температуре.

КТО ПЕРВЫЙ?

Свойства газов в конце XVIII — начале XIX в. исследовали многие учёные. Так, зависимость между обьёмом газа и температурой (при постоянном давлении) ещё до Гей-Люссака изучал французский физик Жак Александр Сезар Шарль (1746—1823). Однако он вовремя не опубликовал полученные данные, Гей-Люссак же чётко сформулировал закон, который у нас называют законом Гей-Люссака, а, например, в Англии и США — законом Шарля. С зависимостью давления газа от абсолютной температуры (при постоянном объёме) всё наоборот: в нашей стране он известен как закон Шарля, а в Англии и США — как закон Гей-Люссака. Иногда эти законы называют соответственно первым и вторым законами Гей-Люссака.

Любопытно, что оба учёных прославились также своими полётами на воздушных шарах. В декабре 1783 г. Шарль вместе с коллегой Франсуа Робером в присутствии 400 тыс. зрителей предпринял первый полёт на воздушном шаре, заполненном водородом. Гей-Люссак, тоже на пару с физиком Жаном Батистом Био, поставил в 1804 г. рекорд высоты, поднявшись на 7000 м.



Несколько позже он сформулировал ещё один закон: давление газа в замкнутом объёме также пропорционально температуре.

В 1808 г. Гей-Люссак (совместно с немецким естествоиспытателем Александром Гумбольдтом) сформулировал важнейший для развития химии закон объёмных отношений. Согласно ему, реагирующие газы соединяются таким образом, что соотношение между их объёмами, а также объёмом газообразного продукта реакции выражается простыми целыми числами (при условии, что температура и давление остаются постоянными). Например, 2 объёма водорода соединяются с 1 объёмом кислорода, давая 2 объёма водяного пара; 1 объём хлора реагирует с 1 объёмом водорода, что даёт 2 объёма нового газа — хлороводорода; 3 объёма водорода и 1 объём азота образуют 2 объёма аммиака, и т. д. Сейчас мы записали бы стехиометрические уравнения реакций просто и лаконично: $2H_2+O_2=2H_2O$; $Cl_2+H_2=2HCl$; $3H_2+N_2=2NH_3$. Но в те времена ещё не было чёткого разграничения понятий атома и молекулы, не существовало и современных обозначений химических элементов, формул их соединений.

Гей-Люссак ничего не говорил о том, в виде каких частиц участвуют в реакциях газы. Тогда считали, что все газы состоят из атомов; подобного мнения долго придерживался и один из виднейших учёных XIX в., фактически глава европейской химии Йёнс Якоб Берцелиус. А поскольку размеры атомов у тех или иных элементов неодинаковы, то полагали, что в равных объёмах различных газов может «поместиться» разное число атомов. Такой взгляд противоречил экспериментальным наблюдениям.

Проблему удалось решить итальянскому химику Амедео Авогадро (1776—1856). Кстати, его полное имя звучит так: Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья э ди Черрето. Тщательно проанализировав результаты экспериментов Гей-Люссака и других учёных, он высказал гениальную по простоте и глубине идею. «Необходимо принять, — писал

Авогадро в 1811 г., — что имеются также очень простые отношения между объёмами газообразных веществ и числом простых и сложных молекул, образующих эти вещества. Первая гипотеза, которая возникает в связи с этим и которая представляется единственно приемлемой, состоит в предположении, что число составных молекул любого газа всегда одно и то же в одном и том же объёме...». «Простыми молекулами» учёный называл атомы, из которых, по его мнению, построены «сложные», или «составные», молекулы газообразных веществ.

Тремя годами позже Авогадро изложил свою теорию ещё более чётко и сформулировал её в виде закона, который носит его имя:

Равные объёмы газообразных веществ при одинаковом давлении и температуре содержат одно и то же число молекул, так что плотность различных газов служит мерой массы их молекул...

Это добавление было очень важным: оно означало, что, измеряя плотность разных газов, можно определять относительные массы молекул, из которых они состоят. Например, если в 1 л водорода содержится столько же молекул, сколько и в 1 л кислорода, то отношение плотностей этих газов равно отношению масс молекул водорода и кислорода. В 1814 г. к тем же выводам пришёл известный французский физик Анд-ре Мари Ампер (1775—1836). Однако считать Ампера соавтором закона Авогадро, как это делали многие химики, вряд ли справедливо.

Во времена Авогадро его гипотезу нельзя было обосновать теоретически. Такая возможность появилась позднее, с развитием молекулярно-кинетической теории газов. Энергия удара молекул о стенки сосуда не зависит от массы молекул, а зависит только от температуры. Это происходит потому, что лёгкие молекулы движутся быстро, тяжёлые — медленно, а кинетическая энергия у них (при данной температуре) одинаковая.

Следовательно, равное число молекул в данном объёме оказывает одинаковое давление, и наоборот: равное давление двух газов свидетельствует об одинаковом числе молекул в них.

Закон Авогадро давал химикам возможность экспериментально устанавливать состав молекул газообразных соединений. Так, из найденного опытным путём соотношения объёмов водорода, кислорода и паров воды (2:1:2) логически можно сделать два вывода. Первый: молекулы исходных газов состоят из двух атомов, а молекула воды — из трёх, и тогда верно уравнение $2H_2+O_2=2H_2O$. Второй: молекулы водорода одноатомны, а кислорода и воды — двухатомны, и тогда верно уравнение $2H+O_2=2HO$ с тем же соотношением объёмов. (Кстати, даже через 50 лет после работ Гей-Люссака некоторые учёные продолжали настаивать на том, что формула воды именно HO, а не H_2O.)

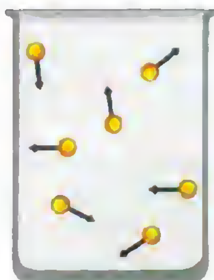
Разрешить дилемму удаётся лишь на основании других опытов. Из них следует, например, что равные объёмы водорода и хлора образуют удвоенный объём хлороводорода. Этот факт сразу отвергает предположение об одноатомности водорода: реакция $H+Cl=HCl$ не даёт удвоенного объёма HCl. Следовательно, молекулы водорода (а также хлора и кислорода) двухатомны, и верно уравнение $2H_2+O_2=2H_2O$.

Удивительно, что такие простые доводы не могли убедить некоторых химиков в справедливости (и глубине) закона Авогадро. И, к сожалению, его теория несколько десятилетий оставалась практически незамеченной.

Основной причиной неприятия простой и стройной теории Авогадро была господствовавшая в те времена так называемая дуалистическая теория строения химических соединений, созданная Берцелиусом. Согласно ей, все атомы имеют электрические заряды, а молекулы образованы атомами с противоположными зарядами, которые притягиваются друг к другу. Считалось, в частности, что атомы кислорода обладают сильным отрицательным зарядом, а атомы



Амедео Авогадро.



Давление газа обусловлено ударами молекул о стенки сосуда.

«ПОДШТАННИКИ ИЗ ХЛОРА»

В 30-х гг. XIX в. французский химик Жан Батист Дюма (1800— 1884) исследовал реакцию замещения водорода хлором в органических соединениях. В частности, при хлорировании уксусной кислоты CH_3COOH учёный получил трихлоруксусную кислоту CCl_3COOH. Однако многие химики отнеслись к работе Дюма с недоверием. Ведь согласно общепринятой тогда теории Берцелиуса, положительно заряженные атомы водорода не могли заместиться отрицательно заряженными атомами хлора.

Это обстоятельство решил обыграть известный немецкий химик Фридрих Вёлер. В 1840 г. он передал своему другу, не менее известному учёному и издателю «Анналов химии» Юстусу Либиху статью от имени некоего Ш. Виндлера (Schwindler по-немецки — «мошенник») о новом удачном приложении открытой Дюма реакции. В статье с явной издёвкой говорилось о том, как в уксуснокислом марганце $Mn(CH_3COO)_2$ (его тогда изображали так: $MnO{\bullet}C_4H_6O_3$) удалось все элементы заместить на хлор и в результате получить жёлтое кристаллическое вещество, состоящее из одного только хлора: $Cl_2Cl_2{\bullet}Cl_8Cl_6Cl_6$. Далее сообщалось, будто в Англии, последовательно замещая в органических соединениях все атомы на атомы хлора, обычные ткани превращают в хлорные и при этом веши сохраняют свой внешний вид. В примечании было указано, что лондонские лавки бойко торгуют материалом, состоящим из одного хлора, поскольку такая ткань очень хороша для ночных колпаков и тёплых подштанников.

Либиху шутка понравилась, и он опубликовал сочинение Ш. Виндлера (на французском языке) всего через несколько страниц после статьи Дюма. Намёк получился очень прозрачным. Тем не менее прав оказался всё же Дюма.

водорода — положительным. С точки зрения этой теории невозможно было представить себе, например, молекулу кислорода O_2. Поэтому Берцелиус, имевший непререкаемый авторитет среди химиков, отверг гипотезу Авогадро. С ним согласились и другие учёные.

ХИМИКИ БЕРУТ ЗАКОН АВОГАДРО НА ВООРУЖЕНИЕ

Возродил гипотезу Авогадро и убедил коллег в её справедливости в конце 50-х гг. XIX в. молодой итальянский химик Станислао Канниццаро (1826— 1910). Вслед за своим учителем Рафаэле Пириа (1814—1865) он принял для молекул газообразных элементов правильные (удвоенные) формулы: H_2, O,, Cl_2, Br_2 и т. д. и согласовал таким образом гипотезу Авогадро с экспериментальными данными. «Краеугольный камень современной атомной теории, — писал Канниццаро, — составляет теория Авогадро... Эта теория представляет самый логичный исходный пункт для разъяснения основных идей о молекулах и атомах и для доказательства последних... Вначале казалось, что физические факты были в несогласии с теорией... так что она была оставлена в стороне и скоро забыта; но затем химики самой логикой их исследований и в результате спонтанной эволюции науки, незаметно для них, были приведены к той же теории... Теория, к которой пришли, отправляясь от различных и даже противоположных пунктов, теория, которая позволила предвидеть немало фактов, подтверждённых опытом, должна быть чем-то большим, чем простой научной выдумкой. Она должна быть... самой истиной».

После того как гипотеза Авогадро и атомно-молекулярное учение стали общепризнанными, химики получили теоретическое обоснование законов стехиометрии Рихтера и, зная относительные молекулярные массы различных соединений, могли рассчитывать, в каких соотношениях эти соединения будут реагировать.

Например, в соответствии с уравнением реакции $C_2H_4+Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ одна молекула этилена соединяется с одной молекулой хлора. Однако химики привыкли оперировать не молекулами, а литрами и граммами. Поэтому нужно было знать соотношение масс взаимодействующих молекул. Поскольку газообразный хлор в 2,53 раза тяжелее этилена, значит, и масса молекулы хлора в 2,53 раза больше массы молекулы этилена. Следовательно, чтобы реакция прошла полностью, этилен с хлором должны находиться в массовом или объёмном соотношении 1:2,53. В те времена массы молекул рассчитывали относительно массы атома водорода. В «водородных единицах» масса молекулы этилена равна 28, а хлора 71, и на 28 г этилена надо взять 71 г хлора — в этих количествах реагентов будет



Вильгельм Оствальд.

содержаться одинаковое число молекул. То есть измеряя массу веществ в граммах, химики как бы оперировали молекулами.

Так в химии появилась величина, которую называли грамм-молекулой или молем (слово «моль» придумал в начале XX в. немецкий физикохимик, лауреат Нобелевской премии Вильгельм Оствальд; оно содержит тот же корень, что и слово «молекула» и происходит от *лат.* moles — «масса»). Ещё недавно в учебниках и справочниках по химии писали: «Грамм-молекула (моль) — такое количество данного вещества, масса которого при выражении в граммах численно равна молекулярной массе этого вещества... Одна грамм-молекула любых индивидуальных веществ содержит одинаковое число молекул». Это определение моля сохранялось в течение почти целого столетия. Был измерен и объём одного моля вещества, находящегося в газообразном состоянии (при условии, что этот газ близок к идеальному): при нормальных условиях (давлении 1 атм=$1{,}013 \cdot 10^5$ Па и температуре 0°C) он равен 22,4 л. Число же молекул в одном моле стали называть постоянной Авогадро.

В наши дни *моль* определяется иначе: это количество вещества, содержащего столько же структурных элементов (атомов, молекул, ионов или других частиц), сколько их содержится в 0,012 кг углерода-12. (О том, почему в качестве стандарта был выбран именно ^{12}C, см. статью «В каждой ячейке».) В 1971 г. решением XIV Генеральной конференции по мерам и весам моль был введён в Международную систему единиц (СИ) в качестве седьмой основной единицы. В современном определении *постоянная Авогадро* (её обычно обозначают N_A) —

ГАЗ НА ГАЗ НЕ ПРИХОДИТСЯ...

В справочниках можно прочитать, что моль газа при нормальных условиях занимает объём 22,41108 л. Но это справедливо лишь в отношении так называемого идеального газа, для которого принимается, что между молекулами не действуют силы притяжения или отталкивания, а объём самих молекул пренебрежимо мал. Очевидно, что такого газа в природе нет, а реальные газы в большей или меньшей степени отклоняются от законов, писанных для идеального. Между их молекулами всегда существуют силы притяжения, поэтому объём реального газа отличается от объёма идеального. Насколько — зависит от конкретного газа. Вот каковы округлённые мольные объёмы (при нормальных условиях) некоторых газов, рассчитанные из их плотностей:

Газ	Температура кипения, °C	Мольный объём, л	Газ	Температура кипения, °C	Мольный объём, л
He	-268,9	22,42	HBr	-66,8	22,1
H_2	-252,8	22,42	HI	-35,4	22,1
N_2	-195,8	22,40	NH_3	-33,4	22,1
CO	-191,5	22,41	Cl_2	-34,1	22,0
O_2	-183,0	22,39	SO_2	-10,0	21,9
CH_4	-161,5	22,3	CH_3Cl	-24,2	21,8
Xe	-108,1	22,3	изобутан	-11,7	21,7
HCl	-85,1	22,2	бутан	-0,5	21,4

Тенденция очевидна — чем ближе температура кипения газа к 0 °C, тем сильнее он отличается от идеального. Уравнение для расчёта состояния реальных газов предложил в 1873 г. нидерландский физик Йоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837—1923). В отличие от уравнения идеального газа $pV = nRT$, в уравнение Ван-дер-Ваальса $(p+n^2a/V^2)(V-nb)=nRT$ вводятся поправки, которые определяются экспериментом. Первая поправка n^2a/V учитывает взаимодействие между молекулами реального газа (оно тем меньше, чем больше объём, т. е. чем ниже давление); вторая поправка nb учитывает собственный объём молекул газа.

Поправки становятся существенными при высоких давлениях газов. Так, для азота при давлении порядка 80 атм. расчёт по уравнению идеального и реального газа отличается примерно на 5 %, а с увеличением давления в 5 раз разница достигает уже 100%!

КТО АВТОР СТАТЬИ ЛОШМИДТА?

Появление второй статьи Лошмидта окружено некой тайной, которая, вероятно, никогда не будет разгадана. Дело в том, что в первой большой статье (почти 20 страниц) Лошмидт вывел формулу, позволяющую рассчитать значение N_L. Однако сам он этот расчёт почему-то не сделал. Если в приведённую формулу подставить известные экспериментальные данные, получится, что $N_L=1{,}83 \cdot 10^{18}$ — в 15 раз меньше современного значения ($2{,}687 \cdot 10^{19}$). Во второй статье впервые в научной литературе приводится значение постоянной Лошмидта: «866 биллионов/мм^3», т. е. $8{,}66 \cdot 10^{17}$ молекул/см^3. Удивительно, что вторая статья (меньше двух страничек), хотя и подписана именем Лошмидта, по стилю сильно отличается от других его работ. Более того, приведённое в ней значение N_L, как говорится, «взято с потолка», а в тексте много ошибок и опечаток...

ПОЧЕМУ НЕБО ГОЛУБОЕ

Постоянную Авогадро определяли множеством косвенных методов. Например, из голубого цвета неба следует, что солнечный свет рассеивается в воздухе. Если бы этого не происходило, мы видели бы Солнце на совершенно чёрном небе. Дж. У. Рэлей показал: интенсивность рассеяния света зависит от числа молекул воздуха в единице объёма (так же как рассеяние солнечного луча в тёмной комнате зависит от «концентрации» пыли в воздухе) и не зависит от размера молекул, если они малы по сравнению с длиной волны света. А значит, измерив соотношение интенсивностей прямого солнечного света и рассеянного голубым небом, можно определить постоянную Авогадро. Для измерений нужны были учёные-альпинисты, так как наблюдения следовало проводить высоко в горах, где нет помех от пыли и водяных капель. Впервые подобные измерения выполнил итальянский математик и видный политический деятель Квинтино Селла (1827— 1884) на вершине горы Монте-Роза (4634 м), что на самом юге Швейцарии. Расчёты, сделанные на основании этих и более новых измерений английским физиком Уильямом Томсоном (лордом Кельвином, 1824—1907), показали, что моль содержит не менее $3 \cdot 10^{23}$ и не более $15 \cdot 10^{23}$ молекул. Измерения (на той же горе) повторил в 1910 г. французский физик Леон Бриллюэн; он получил для постоянной Авогадро значение $6{,}0 \cdot 10^{23}$, очень близкое к современному.

Другой метод использовал французский учёный Жан Батист Перрен (1870—1942). Он под микроскопом подсчитывал число крошечных, диаметром около микрометра (1 мкм=10^{-6} м), шариков краски гуммигута, взвешенных в воде. Перрен решил, что к ним применимы те же законы, которым подчиняются молекулы газов. В таком случае можно определить «молярную массу» шариков; зная же массу шарика (её, в отличие от массы настоящих молекул, можно измерить), легко рассчитать постоянную Авогадро, разделив первое значение на второе. У Перрена получилось примерно $6{,}8 \cdot 10^{23}$.

это число частиц, содержащееся в моле любого вещества.

Ещё во времена Канниццаро для учёных было очевидно: поскольку атомы и молекулы неописуемо малы, постоянная Авогадро должна быть очень велика. Оперируя мольными количествами веществ, исследователи фактически использовали в неявном виде постоянную Авогадро, однако конкретное её значение никто даже представить не мог. Химиков данная проблема особенно не волновала: ведь и не зная, чему равна эта величина, они прекрасно справлялись со стехиометрическими расчётами.

ЗА ПОСТОЯННУЮ АВОГАДРО БЕРУТСЯ ФИЗИКИ

Постепенно физики научились определять размеры молекул и значение N_A — сначала очень грубо, приблизительно, затем всё точнее. Прежде всего им было понятно, что обе величины связаны друг с другом: чем меньше окажутся атомы и молекулы, тем больше число Авогадро. Впервые размеры атомов оценил австрийский физик Йозеф Лошмидт (1821 — 1895). В 1865 г. он опубликовал работу, где, исходя из молекулярно-кинетической теории газов и экспериментальных данных об увеличении объёма жидкостей при их испарении, рассчитал диаметр молекулы азота. У него получилось 0,969 нм (нанометр — миллиардная часть метра, т.е. 1 нм=10^{-9} м). Это примерно втрое больше современного значения, но для того времени было хорошим результатом. Во второй статье за подписью Лошмидта, напечатанной в том же году, даётся и число молекул в 1 см^3 газа, которое стали называть *постоянной Лошмидта* (N_L). Из неё легко получить значение N_A, умножив на мольный объём идеального газа.

После Лошмидта значения N_L (а также N_A) определяли многие учёные. В XIX в. все эти определения были косвенными. В 1890 г. английский физик Джон Уильям Рэлей (1842—

НАСКОЛЬКО ВЕЛИК МОЛЬ?

Постоянная Авогадро настолько велика, что с трудом поддаётся воображению. Преподаватели и популяризаторы химии придумали десятки эффектных способов показать грандиозность этого числа. Вот некоторые из них.

В пустыне Сахара содержится менее трёх молей самых мелких песчинок.

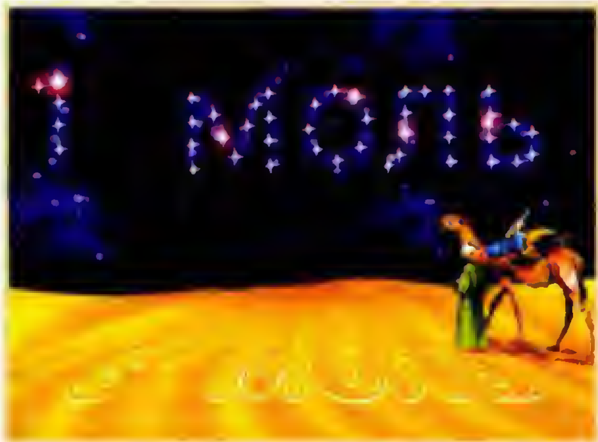
Если футбольный мяч увеличить в N_A раз по объёму, то в нём поместится земной шар. Если же в N_A раз увеличить диаметр мяча, то в нём поместится самая большая галактика, включающая сотни миллиардов звёзд. Кстати, во Вселенной содержится примерно N_A звёзд.

Если взять моль красителя (приблизительно стакан), пометить каким-либо способом все его молекулы, вылить в море и подождать, пока он равномерно распределится по всем морям и океанам до самого дна, то, зачерпнув в любом месте земного шара стакан воды, обязательно обнаружим в нём не один десяток «меченых» молекул.

При каждом вдохе человека в его лёгкие попадает несколько молекул кислорода и азота, которые находились в последнем выдохе Юлия Цезаря.

Если взять моль долларовых бумажек, они покроют все материки Земли двухкилометровым плотным слоем.

А этот пример создан по мотивам древней восточной легенды. В сказочном царстве находится огромная гранитная скала в виде куба с ребром, равным 1 км. Раз в столетие на скалу садится ворон и чистит о неё клюв, при этом скала стирается на 0,0001 г. Так вот, число лет, когда от скалы не останется ни одной песчинки, меньше, чем постоянная Авогадро.



1919) и независимо от него немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген (1845—1923) провели такой эксперимент: они капали на воду оливковое масло и определяли размер масляного пятна на её поверхности. Зная объём масла V и площадь пятна S, легко рассчитать его толщину $d=V/S$. Толщина масляной плёнки получилась очень маленькой, всего 0,6— 1 нм, и физики решили, что именно такие размеры имеют молекулы масла. В принципе из этого значения можно получить постоянную Авогадро (хотя Рэлей и Рентген этого не сделали). Оливковое масло — сложная смесь, основной её частью является олеиновая кислота. Моль этой кислоты (182 г) занимает объём 205 см^3. Если условно считать молекулы олеиновой кислоты кубиками с ребром 0,8 нм=$0,8 \cdot 10^{-7}$ см и, следовательно, объёмом $0,512 \cdot 10^{-21}$ см^3, то в объёме 205 см^3 таких кубиков поместится $205/(0,512 \cdot 10^{-21})=4 \cdot 10^{23}$. Это отличается от современного значения постоянной Авогадро всего в 1,5 раза.

Благодаря развитию атомной физики в XX в. стало возможным измерить постоянную Авогадро «напрямую». В 1908 г. английский физик Эрнест Резерфорд и немецкий физик Ханс Гейгер (1882—

1945) определили, что грамм радия испускает за секунду более 34 млрд. α-частиц — ядер атомов гелия.
Захватывая электроны, α-частицы превращаются в обычные атомы гелия, которые постепенно накапливаются в виде газа. Исходя из объёма гелия, выделенного радием за определённый срок, можно рассчитать число молей гелия, а зная скорость испускания α-частиц радием, найти и число атомов гелия в одном моле газа. Этот прямой способ подсчёта числа молекул в моле газа дал результат $6{,}1 \cdot 10^{23}$.
Более точно постоянную Авогадро можно определить, измеряя рентгенографическим методом межатомные расстояния в кристалле. Современное значение этой постоянной $N_A = 6{,}0221367 \cdot 10^{23}$.



Схема опыта Э. Резерфорда и Х. Гейгера по подсчёту числа α-частиц. Эти частицы, попадая через малое отверстие на экран, покрытый фосфоресцирующим составом ZnS, вызывают на нём вспышки света, за которыми следят через увеличительное стекло.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



Фридрих Август Кекуле.

Основные понятия химии — «атом» и «молекула». Атомов известно лишь немногим более 100 видов, а вот молекул — свыше 18 млн. Столь богатое разнообразие обусловлено тем, что атомы разных элементов, взаимодействуя друг с другом, способны объединяться в молекулы, причём молекулы могут содержать разное число атомов одного вида. К этому выводу учёные пришли ещё в первой половине XIX в. Шотландский химик Арчибальд Купер (1831 — 1892) и немецкий химик Фридрих Август Кекуле (1829—1896) практически одновременно, в 1858 г., предложили изображать связи между атомами в виде чёрточек. Так появились структурные формулы молекул, показывающие, в каком порядке разные атомы связаны друг с другом.
Важное открытие, касающееся химической связи, принадлежит нидерландскому химику Якобу Вант-Гоффу. Он доказал, что четыре связи атома углерода в органических соединениях направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится сам атом. Это означало, что химические связи имеют жёсткую направленность, а молекулы характеризуются определённой геометрической фор-

мой. Швейцарский химик Альфред Вернер (1866—1919) распространил данный вывод и на неорганические молекулы, создав теорию строения комплексных соединений.

Несмотря на многие гениальные догадки о строении молекул, природа связи между атомами оставалась загадкой до тех пор, пока за дело не взялись физики. В 1897 г. английский учёный Джозеф Джон Томсон (1856—1940) открыл электрон и сразу понял: эта частица может играть ключевую роль в образовании химической связи. В той же статье, в которой сообщалось об открытии электрона, Томсон предположил, что между атомами в молекуле действуют электрические силы, причём один конец химической связи имеет положительный заряд, а другой — отрицательный. Идея оказалась очень плодотворной и легла в основу всех последующих теорий химической связи.

ТЕОРИЯ ЛЬЮИСА, ИЛИ ЭЛЕКТРОННЫЙ «КОЛХОЗ»

Классическую электронную теорию химической связи предложил в 1916 г. американский химик Гилберт Ньютон Льюис (1875—1946). Как уже было известно, завершённые электронные оболочки атомов благородных газов отличаются особенной устойчивостью. Льюис предположил, что при образовании химической связи возникают пары электронов, которые принадлежат сразу двум атомам. Тем самым атомы заполняют до конца свой внешний электронный уровень и приобретают электронную конфигурацию благородного газа. Льюис назвал это *правилам октета,* так как атомы всех благородных газов (кроме гелия) имеют на внешнем уровне восемь электронов. С помощью правила октета удалось объяснить электронное строение огромного числа соединений. А связь, образованная за счёт общей пары электронов, получила название *ковалентной.*

Для обозначения электронов Льюис использовал точки: Н:Н. Но часто общую пару электронов изображают просто чёрточкой, которая и символизирует химическую связь: Н—Н. В молекуле H_2 каждому атому принадлежат два электрона (конфигурация атома гелия), которые предоставлены в общее пользование двумя атомами водорода (это *обменный механизм* образования ковалентной связи).

Подобным образом устроена и молекула F_2. У атома фтора на внешнем уровне семь электронов — чтобы достичь электронной конфигурации неона не хватает одного. Поэтому каждый атом F отдаёт по одному электрону в общее пользование:

Теперь оба атома имеют на внешнем уровне по восемь электронов (октет), из которых два общих, а шесть (три пары) сохраняются в индивидуальном пользовании.

Аналогично образуются и кратные связи. Так, тройная связь в молекуле N_2 ($N\equiv N$) возникает в результате создания трёх общих электронных пар.

В двухатомных молекулах простых веществ (H_2, F_2, N_2 и др.) общие пары электронов в равной степени принадлежат обоим атомам. Такая связь называется *непопярной.* При образовании ковалентной связи в молекулах сложных веществ общая электронная пара оказывается смещённой в сторону одного из атомов. Молекула при этом поляризуется: одна её часть несёт частичный положительный заряд (8+), а другая — отрицательный (8-). Примером может служить молекула HF, в которой атом Н достигает электронной конфигурации гелия, а атом F — неона:

Общая электронная пара в этом соединении смещена в сторону атома фтора. Это пример *полярной связи.*

Бывает, что один из атомов (донор электронов) предоставляет в общее пользование два электрона, а другой (акцептор) — ни одного. Такой механизм образования ковалентной связи называют *донорно-акцепторным* (иногда эту связь обозначают стрелкой, направленой к акцептору).

Пример — ион аммония. Атом азота имеет три неспаренных электрона, которые участвуют в трёх ковалентных связях с тремя атомами водорода. Кроме того, у атома азота есть ещё одна пара электронов. При присоединении иона H^+ к аммиаку NH_3 эта пара поступает в совместное пользо-

вание атомов азота и водорода. В данном случае атом азота выступает в качестве донора, а H^+ — акцептора электронной пары:



ЧЕМ ДАЛЬШЕ ДРУГ ОТ ДРУГА, ТЕМ ЛУЧШЕ. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР НА ГЕОМЕТРИЮ МОЛЕКУЛ

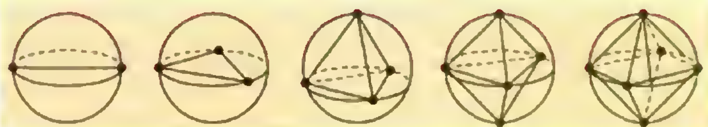
В 1957 г. канадский физикохимик Роналд Джеймс Гиллеспи создал простую, но красивую теорию, которая позволяет с хорошей точностью по структуре Льюиса предсказывать геометрическую форму молекул.

Согласно этой теории, во многих простых молекулах химические связи расположены таким образом, что электронные пары, принадлежащие одному атому, максимально удалены друг от друга.

Например, в молекуле BeH_2 атом бериллия делит с атомами водорода две пары электронов. Одна пара максимально удалена от другой, когда угол между связями составляет 180°. Это означает, что молекула линейна.

Теория даёт возможность установить геометрическое строение молекул типа AX_nE_m, где к центральному атому А присоединены n атомов X и имеется также m неподелённых электронных пар (что обозначено символом E_m). Общее число электронных пар $m+n$ составляет от двух до восьми.

Чтобы определить максимально удалённое расположение электронных пар, можно представить каждую пару точечным зарядом на поверхности сферы, в центре которой находится атом, и найти максимум суммы расстояний между этими зарядами.



Расположение точек на поверхности сферы, при котором они максимально удалены друг от друга.

В оптимальной конфигурации ядер два заряда находятся на концах диаметра, три заряда образуют правильный треугольник, четыре — тетраэдр, шесть — октаэдр. Эти конфигурации можно сделать более наглядными, если представить электронные пары в виде связки воздушных шаров, как показано на рисунке.



Связки, содержащие от двух до шести шаров, максимально удалённых друг от друга.

Рассмотрим молекулы с четырьмя электронными парами, находящимися в вершинах тетраэдра. В молекуле CF_4 (тип AX_4) все пары принадлежат химическим связям, поэтому атомы фтора также расположены в вершинах тетраэдра. В молекуле NF_3 (тип AX_3E) одна пара электронов азота не участвует в образовании связи, так что молекула имеет форму треугольной пирамиды. Наконец, молекула F_2O (тип AX_2E_2) с двумя неподеленными электронными парами имеет угловую форму.

МОЛЕКУЛЫ, КОТОРЫЕ СУЩЕСТВУЮТ ТОЛЬКО В ВОЗБУЖДЁННОМ СОСТОЯНИИ

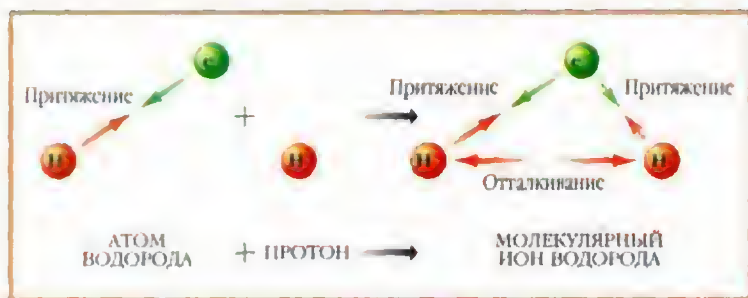
Если сближать друг с другом два атома гелия (электронная конфигурация $1s^2$), общая энергия всё время повышается: при любом расстоянии она больше, чем сумма энергий изолированных атомов. Это означает, что молекула He_2 из таких атомов образоваться не может.

Если же один из атомов возбудить и перевести 1s-электрон на 2s-уровень, то такой атом способен соединиться с невозбуждённым во вполне устойчивую (с энергетической точки зрения) молекулу. Правда, молекула в возбуждённом состоянии живёт недолго: примерно через 10^{-8} секунд после образования она испустит квант света и перейдёт в основное состояние, в результате чего немедленно распадётся на атомы.

Молекулы, которые могут существовать только в возбуждённом состоянии, называют *эксимерами* (от *лат.* excito— «возбуждаю»). К ним относятся многие двухатомные молекулы, например He_2, Ne_2, Ar_2, XeF, KrF, Hg_2. Энергия, выделяющаяся при электронных переходах в подобных молекулах, используется в мощных эксимерных лазерах, работающих в ультрафиолетовом и видимом диапазоне.

В молекуле C=O атомы связаны тройной связью: две из этих связей образованы по обменному механизму, а третья — по донорно-акцепторному.

Теория Льюиса позволяет не только описать распределение электронов в молекулах, но и рассчитать так называемые *эффективные заряды* на атомах. Для этого электронный «колхоз» временно «разгоняют», электроны, участвующие в химической связи, делят поровну между атомами, подсчитывают общее число электронов каждого атома и сравнивают его с числом валентных электронов до образования связи. В молекуле CO на долю углерода приходится пять электронов (два своих и три из шести общих), тогда как в свободном атоме углерода — четыре электрона. Лишний электрон означает, что эффективный заряд на атоме углерода в моле-



Силы, действующие в молекулярном ионе H^+_2 при его образовании из атомов.

куле CO равен -1. Молекула в целом электронейтральна, поэтому заряд на атоме кислорода равен +1.

Следует заметить, что истинные заряды на атомах почти всегда меньше эффективных. Так, в молекуле HC1 эффективные заряды атомов H и Cl равны +1 и -1, а истинные (определённые методами рентгеновской спектроскопии) соответственно +0,2 и -0,2. Чем ближе истинные заряды к эффективным, тем сильнее проявляется ионный характер связи.

ПОЧЕМУ ОБРАЗУЮТСЯ ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ?

Рассмотрим образование простейшего молекулярного иона H^+_2; $H+H^+ \rightarrow H^+_2$.

Сравним его энергию с энергией исходных частиц. Если исходные частицы H и H^+ пребывают в состоянии покоя на большом расстоянии друг от друга, то общая энергия складывается из кинетической энергии электрона в атоме H и потенциальной энергии его притяжения к ядру атома.

Если приблизить частицы H и H^+ друг к другу, то появятся два новых источника энергии: электрон станет притягиваться также к чужому ядру, у которого нет своего электрона, а два ядра будут отталкиваться друг от друга. Первый процесс уменьшает общую энергию, второй — увеличивает её.

По мере сближения H и H^+ общая энергия системы сначала уменьшается — до тех пор, пока притяжение электрона к чужому ядру играет главную роль. При расстоянии между ядрами 0,106 нм общая энергия системы становится минимальной. Дальнейшее сближение ядер приводит к их сильному отталкиванию и, как следствие, к значительному увеличению общей энергии.

Выигрыш в энергии по сравнению с изолированными частицами составляет 268 кДж/моль, причём основной вклад вносит притяжение электрона к чужому ядру. Это и есть энергия химической связи в молекуле.

Итак, главный результат образования химической связи — уменьшение общей энергии системы ядер и электронов, а достигается он путём совместного использования электронов разными ядрами. Тем самым подтверждается гениальная догадка Томсона о том, что главную роль в химической связи играют электроны.

КАК ИЗОБРАЗИТЬ ХИМИЧЕСКУЮ СВЯЗЬ? ПОНЯТИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Очень наглядное представление о химической связи даёт квантовая механика. Эта наука позволяет с высокой точностью рассчитать распределение электронов в молекуле. Функцию, которая описывает вероятность нахождения электронов в любой точке молекулы, называют *электронной плотностью.* Её измеряют в долях единицы, а для её изображения обычно используют поверхности равной плотности, т. е. выбирают какое-либо значение, например 0,002 или 0,08, и показывают все точки в пространстве, в которых электронная плотность принимает это значение (трёхмерное изображение). Есть и другой способ — выбрать какую-либо плоскость (сечение) и рассматривать значения электронной плотности только в этой плоскости (контурная карта).

Чем же хороша электронная плотность? Во-первых, она позволяет изобразить так называемое электронное облако молекулы. Поверхность с электронной плотностью 0,002 обычно сосредотачивает в себе больше 98% всей электронной плотности,



Поверхности равной электронной плотности молекулы этилена C_2H_4: 1 — 0,002; 2 — 0,2; 3 — 0,36.

поэтому она отражает размеры и форму электронного облака.

Во-вторых, карты электронной плотности отражают изменение распределения электронов при образовании химической связи из атомов. Чтобы составить такую карту, находят разность электронных плотностей молекулы и свободных атомов. В тех местах, где разность положительна, и концентрируется химическая связь.

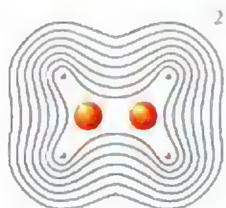
В-третьих, распределение электронной плотности показывает, к какому из атомов смещены электроны химической связи. Рассмотрим поверхности равной плотности в трёх молекулах, содержащих атомы водорода: LiH, H_2, HF. Поверхности с уровнем 0,002 свидетельствуют о том, что в молекуле LiH электроны смещены к атому водорода, в молекуле H_2 электронная плотность поделена между атомами поровну, а в молекуле HF она смещена к фтору. Если взять больший уровень плотности, например 0,08, то можно видеть, что в молекуле LiH между атомами электронной плотности почти нет, она полностью смещена к атому водорода. Такую связь называют *ионной.* В молекулах H_2 и HF электронная плотность в основном находится между атомами, что соответствует ковалентной связи, причём в H_2 эта связь симметричная (неполярная), а в HF — несимметричная (полярная).

Наконец, форма уровней электронной плотности даёт представление о геометрии молекул, которое дополняет информацию, полученную из структурных формул.

ИЗ ЧЕГО СОСТОИТ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ? МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

Электронная плотность создаётся всеми электронами в молекуле. Одни из них при образовании молекулы из атомов остаются практически неизменными, другие меняются очень сильно. Для понимания природы

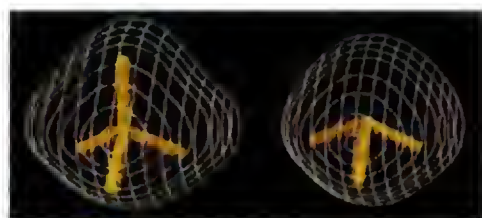




Значения электронной плотности молекулы этилена C_2H_4 в плоскости, проходящей через ядра атомов углерода и водорода:
1 — трёхмерное изображение;
2 — контурная карта. Максимумы электронной плотности сосредоточены на атомах углерода и водорода.



Поверхности равной электронной плотности молекул LiH, H_2, HF.

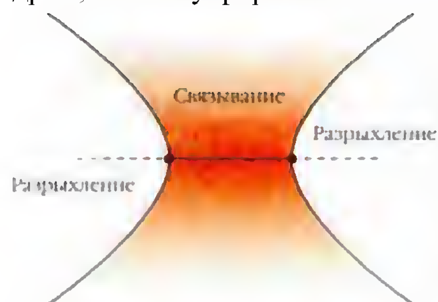


Электронные облака молекул метана CH_4 и аммиака NH_3.

химической связи наиболее интересно поведение последних.

Для описания электронов в атоме используют понятие атомной орбитали (АО), которая характеризует вероятность нахождения электрона в каждой точке пространства (вне орбитали

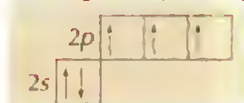
электронная плотность мала). То же справедливо и для молекул. Состояние каждого электрона в молекуле характеризуется понятием молекулярной орбитали (МО). Если известна форма МО, можно определить те места в молекуле, где электрон, находящийся на этой орбитали, бывает чаще всего.
В отличие от изолированных атомов, в молекулах электроны притягиваются сразу к нескольким ядрам, поэтому форма МО зависит от распо-



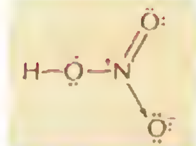
Электроны, проводящие большую часть времени между ядрами, связывают их друг с другом. Электроны, находящиеся за ядрами, стремятся их раздвинуть (этот эффект называют разрыхлением).

ЧТО ТАКОЕ ВАЛЕНТНОСТЬ

Понятие валентности в химии долго считалось одним из основных. «Валентность — фундаментальное свойство атома, — писал более века назад знаменитый немецкий учёный, один из создателей теории химического строения Фридрих Кекуле, — свойство такое же постоянное и неизменяемое, как и самый атомный вес». Однако в современной научной литературе этот термин употребляется не очень широко. Более того, даже в учебниках он трактуется по-разному.
Так, если валентность определять общим числом электронов, участвующих в образовании химических связей с другими атомами, то азот в HNO_3 следует считать пятивалентным, поскольку его атом использовал все свои пять внешних электронов — два s-электрона (спаренные) и три p-электрона (неспаренные):



Если же валентность определять числом электронных пар, которыми данный атом связан с другими, то максимальная валентность азота будет равна четырём.
При этом три p-электрона образуют с электронами других атомов три ковалентные связи, а ещё одна образуется за счёт двух s-электронов. Пример — реакция аммиака с кислотами.
Наконец, если определять валентность только числом неспаренных электронов в атоме, то валентность азота не может превышать трёх, поскольку распаривание s-электронов невозможно — для этого у атома азота нет подходящих орбиталей. Например, в галогенидах азот образует только три ковалентные связи, и не существует таких соединений, как NCl_5, или NBr_5 (в отличие от вполне стабильных PCl_5 и PBr_5).
Если же атом азота отдаст один из своих s-электронов, то в образовавшемся катионе N^+ останется четыре неспаренных электрона и его валентность будет равна четырём. Так происходит в молекуле HNO_3, где один электрон переходит от атома азота к атому кислорода.



Как видим, разные определения валентности приводят к разным результатам даже в случае простых молекул.
Почему так происходит? Можно ли однозначно определить валентность? Чтобы найти ответы на эти вопросы, рассмотрим, как с развитием химии изменялось само это понятие.

Впервые идею об определённой «ёмкости насыщения» атомов металлов и кислорода высказал в 1853 г. английский химик Эдуард Франкленд (1825— 1899). К концу 50-х гг. XIX в. большинство химиков признавали, что валентность (тогда говорили «атомность») углерода равна четырём, кислорода и серы — двум, галогенов — единице. Сам термин «валентность», предложенный в 1868 г. берлинским профессором Карлом Вихельхаусом (1842—1927), был взят из латыни (от *лат.* valentia — «сила»), однако длительное время почти не употреблялся. В классическом труде «Основы химии» Д. И. Менделеев лишь несколько раз использует как синоним валентности понятие «атомность», не останавливаясь на нём детально и не давая однозначного определения.

И это не случайно. «Ни одно понятие в химии не получало такого количества неясных и неточных определений, как понятие валентности», — писал в 1917 г. американский педагог Александр Смит. Вначале химики ошибочно полагали, что каждый элемент имеет одну валентность. Это неминуемо приво-

ложения ядер, т. е. от геометрии молекулы. При образовании молекулы из атомов электронные облака атомов перекрываются, атомные орбитали «перемешиваются», и из них получаются новые, молекулярные орбитали. Например, когда молекула образуется из двух одинаковых атомов, при перекрывании двух атомных s-орбиталей возникают две МО: одна из них имеет меньшую энергию, чем атомная, а другая — большую. Первую орбиталь называют *связывающей,* а вторую — *разрыхляющей* (её обозначают звёздочкой). Наличие электрона на связывающей орбитали приводит к упрочению химической связи, а на разрыхляющей — к ослаблению её, вплоть до полного разрыва. На связывающей орбитали электронная



дило к искажению химических формул, которые просто «подгоняли» к такому допущению. В частности, формулы двух известных хлоридов меди записывали так: Cl—Cu—Cu—Cl и Cl—Cu—Cl. По этому поводу Смит делает важный и актуальный во все времена вывод: «Вполне противно научному методу — изобретать или искажать факты в целях поддержки представления, которое, не будучи основано на опыте, является результатом простого предположения. Однако история науки показывает, что подобные ошибки наблюдаются часто».

Обзор представлений начала XX в. о валентности дал в 1912 г. известный русский химик Лев Александрович Чугаев (1873—1922). Он отметил, что термин потерял однозначность и первоначальную простоту определения и фактически, по мере развития химии, разделился на несколько понятий — парциальную валентность, главную и побочную и т. д.

Первые осложнения начались с признания, что валентность — величина переменная. Теорию немецкого химика Фридриха Карла Иоганнеса Тиле (1865—1918) о парциальных, или частичных,

валентностях (см. статью «Ароматический — не значит ароматный») Чугаев считает одной из первых попы-
ток расширить классическое понятие валентности. Швейцарский химик Альфред Вернер предположил, что наряду с главными, или основными, единицами валентности существуют другие, побочные. Например, в соединении $CoCl_3{\bullet}6NH_3$ атом кобальта связан одновременно с девятью атомами хлора и азота!

Чугаев коснулся также теории немецкого химика Рихарда Абегга (1869— 1910) об электровалентности, которая может быть положительной (в высших кислородных соединениях) или отрицательной (в соединениях с водородом). Валентность при этом определяется числом отдаваемых или принимаемых в реакции электронов.

Обзор Чугаева заканчивается упоминанием химических соединений, к которым понятие валентности вообще неприменимо. К ним относятся, например, интерметаллические соединения: $NaCd_5$, $NaZn_{12}$, $FeZn_7$ и др.

Можно привести и другие факты, которые стали известны значительно позже. Так, в озоне пара электронов удерживает не два, а три атома кислорода; в других же молекулах химическая связь может осуществляться вообще единственным электроном. Описать подобные связи без привлечения аппарата квантовой химии невозможно.

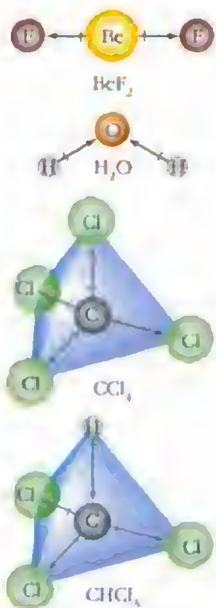
И эти «неклассические» случаи вовсе не исключение. Как, например, определить валентность атомов водорода и бора в пентаборане B_5H_9, в котором некоторые атомы водорода связаны сразу с двумя атомами бора? Какова валентность железа в пентакарбониле $Fe(CO)_5$ (атом железа связан с пятью атомами углерода) или хрома — в пентакарбонилхромате натрия $Na_2Cr(CO)_5$? Подобных «нарушителей валентности» становилось всё больше. Возникшие трудности привели к тому, что химики вместо понятия валентности всё шире стали использовать чисто формальное понятие степени окисления.

Какие же напрашиваются выводы? По-видимому, традиционное понятие валентности имеет чёткий и однозначный смысл только для соединений, в которых все химические связи являются двухцентровыми (т. е. соединяют только два атома) и каждая связь осуществляется парой электронов, расположенной между двумя соседними атомами, проще говоря — для ковалентных соединений типа HCl, CO_2, C_5H_{12} и т. п. Попытки же дать определение валентности «на все случаи жизни» малопродуктивны и вряд ли нужны. Фактически этот термин стал абстракцией. Недаром авторы многих современных учебников обходятся без него.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МЕТАЛЛАХ — СУММА 10^{23} АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Аля металлов характерен особый тип химической связи: валентные электроны всех атомов объединяются в так называемый электронный газ и свободно двигаются в кристаллической решётке, образованной ионами. Каждый электрон как бы принадлежит всем атомам одновременно, и кристалл металла можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. В таких молекулах МО имеют особые свойства.

Рассмотрим кусок лития массой 1,17 г. Он содержит 1/6 моль лития, т. е. 10^{23} атомов, каждый из которых имеет наполовину заполненную валентную 2s-орбиталь. Все 10^{23} атомных орбиталей в молекуле превращаются в 10^{23} молекулярных орбиталей, энергия которых изменяется в пределах 100 кДж/моль, а сами орбитали распределены (делокализованы) по всей молекуле. Хорошая электрическая проводимость металлов объясняется тем, что разница в энергии между двумя соседними МО составляет ничтожно малую величину: $100/10^{23}=10^{-21}$ кДж/моль. Поэтому электроны могут свободно переходить с орбитали на орбиталь при наличии внешнего электрического поля.



В изображённых молекулах каждая связь полярна. Стрелками отмечено направление смешения электронной плотности, а штрихами на связях — точки, в которых заряд равен нулю. Молекулы BeF_2 и CCl_4 неполярны — в них связи (стрелки) взаимно компенсируются. В полярных молекулах H_2O и $CHCl_3$ такой компенсации нет.

плотность сосредоточена между атомами, на разрыхляющей — за ними. Перекрываются s-орбитали всегда по линии, соединяющей ядра атомов. Возникающие при этом МО обозначают буквой σ, а соответствующую химическую связь называют *σ-связью.*

У одинаковых атомов *р*-орбитали могут перекрываться как по линии, соединяющей ядра, так и вне этой линии. В последнем случае образующиеся МО обозначают буквой π, а такую химическую связь называют *π-связью.*

Молекулярные орбитали гораздо чаще связывают разные атомы, чем одинаковые. При этом также образуются связывающие и разрыхляющие орбитали. Например, в молекуле HF две σ-орбитали образуются при перекрывании 1s-орбитали атома Н и одной из 2р-орбиталей атома F. Два электрона (по одному от каждого атома) занимают связывающую орбиталь, а разрыхляющая орбиталь остаётся свободной. Остальные восемь электронов атома F не принимают участия в образовании химической связи.

Мы изобразили только несколько простейших типов МО. Современные компьютеры позволяют рассчитывать МО и электронную плотность в сложных молекулах, содержащих десятки атомов. В них могут существовать орбитали, связывающие между собой несколько атомов. Такие орбитали называют *многоцентровыми.* А в металлах МО связывают сразу все атомы; химическая связь в них так и называется — *металлическая.*

СВЯЗИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Основных типов химических связей три — ковалентная, ионная и металлическая. Но иногда важную роль могут играть довольно слабые силы, действующие между молекулами. Этими силами в основном определяются температуры плавления и кипения веществ, а также некоторые их химические свойства.

Все молекулы электрически нейтральны. Однако во многих из них центры отрицательных и положительных зарядов находятся в разных местах. В таких случаях молекулу называют *диполем.* Полярные молекулы легко притягиваются друг к другу.

Правда, взаимодействие диполей относительно слабое: его энергия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами молекул $E \sim 1/r^6$ (для сравнения: энергия кулоновского взаимодействия $E \sim 1/r$). Поэтому оно проявляется главным образом в твёрдом и жидком состояниях, когда расстояния между молекулами намного меньше, чем в газе. В твёрдом состоянии молекуляр-

ные диполи ориентированы так, что положительные полюса одних максимально приближены к отрицательным полюсам других.

В отличие от полярных молекул, в неполярных разделения зарядов нет, и электронная плотность распределена более или менее равномерно. Однако внутри молекулы из-за флуктуаций (колебаний) электронной плотности могут возникать и исчезать частичные заряды, которые порождают такие же заряды в соседних молекулах. Благодаря появлению таких «мгновенных диполей» между ними возникает притяжение или отталкивание. Это взаимодействие называется *индукцион-*

ным или *дисперсионным.* Оно существует между любыми молекулами. Его энергия обратно пропорциональна шестой степени расстояния $(E\sim 1/r^6)$ и увеличивается с ростом молекулярной массы. Так, дисперсионное взаимодействие между молекулами галогенов быстро убывает в ряду I_2 — Br_2 — Cl_2. Молекулы иода при комнатной температуре прочно связаны друг с другом и образуют твёрдое вещество, в броме они взаимодействуют слабее, а в хлоре ещё слабее, поэтому бром — жидкость, а хлор — газ.

Большой вклад в создание теории диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий внёс нидерландский физик Йоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс; в честь него эти взаимодействия были названы *вандерваальсовыми.*

Между некоторыми молекулами может образоваться более сильная связь. Так бывает, когда молекула содержит атом водорода, соединённый ковалентной связью с атомом фтора, кислорода или азота. Любой из этих атомов оттягивает электронную плотность связи на себя и приобретает частичный отрицательный заряд, сообщая атому водорода равный по величине положительный заряд.

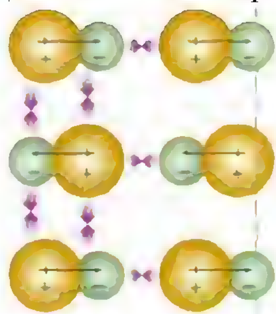
В результате положительно заряженный атом водорода одной молекулы притягивается к отрицательно заряженному атому фтора, кислорода или азота другой молекулы. Это притяжение имеет частично электростатический (кулоновский), частично ковалентный характер. Такую связь называют *водородной.*

Водородная связь прочнее вандерваальсовой, но обычно намного слабее ковалентной связи. Она играет огромную роль в природе. Именно водородная связь отвечает за структуру воды, льда, белков, нуклеиновых кислот. Благодаря водородным связям в жидкой воде и даже в парах воды существуют устойчивые молекулярные ансамбли, содержащие десятки молекул H_2O. В 1991 г. в парах воды были обнаружены частицы, в которых ион H_3O^+ окружён двадцатью (!) молекулами H_2O, соединёнными между собой водородными связями.

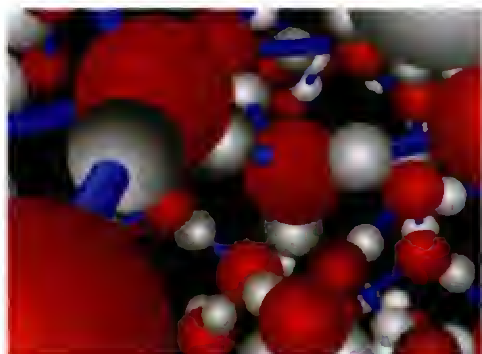
СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Чтобы можно было сравнивать друг с другом химические связи, в том числе и связи разных типов, используют единые количественные характеристики, среди которых главные — длина, энергия, полярность и порядок связи.

Длина связи — это равновесное расстояние между ядрами атомов, со-



Дипольные взаимодействия в молекулярном кристалле.



Сеть водородных связей в воде. Красные кружки — атомы кислорода, белые — атомы водорода, синие линии обозначают водородные связи.

единённых связью. Её можно измерить экспериментально. Обычно длина ковалентной связи составляет 0,1—0,2 нм. Самая короткая связь — 0,074136 нм — в молекуле дейтероводорода HD. Длина вандерваальсовой связи может достигать нескольких

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь возникает при электростатическом притяжении положительно и отрицательно заряженных ионов — катионов и анионов, В отличие от ковалентной, ионная связь не имеет направленности, так как сила притяжения ионов зависит только от расстояния между ними и не зависит от их взаимной ориентации.

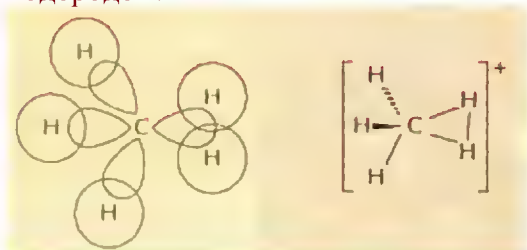
Этот тип связи реализуется во многих кристаллических веществах — щелочах (K^+OH^-), солях (Na^+Cl^-, $Ag^+NO_3^-$), основных оксидах ($Mg^{2+}O^{2-}$, $Cu^{2+}O^{2-}$), карбидах ($Ca^{2+}C_2^{2-}$), нитридах ($Li^+_3N^{3-}$) и т. д. Наиболее устойчивая кристаллическая структура образуется, когда катион и анион имеют близкие размеры. Число ближайших соседей данного иона называется его координационным числом.

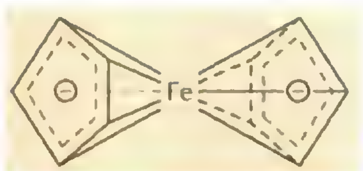
Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, когда электронная пара полностью смещается к одному из атомов. В действительности такого полного смешения никогда не происходит. Например, в кристаллах NaCl реальные заряды на атомах составляют +0,92 и -0,92, а не +1 и -1, как это обычно считается.

МНОГОЦЕНТРОВЫЕ СВЯЗИ

Классические теории трактуют химическую связь как взаимодействие двух атомов. Однако открыто уже довольно много необычных молекул, в которых химическая связь возникает сразу между несколькими атомами. Такие связи называют многоцентровыми.

Простейший пример молекулы с трёхцентровой связью — ион метония CH^+_5. В нём три из пяти атомов водорода связаны с центральным атомом углерода обычной ковалентной связью. Два других атома водорода удалены от атома углерода на большее расстояние. Трёхцентровую связь между этими атомами осуществляют всего два электрона: один из них предоставлен углеродом, а другой — водородом.



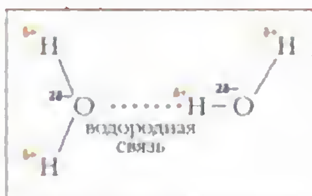


Трёхцентровую связь иногда обозначают треугольником, в вершинах которого находятся связанные атомы.

В молекуле ферроцена, или дициклопентадиенилжелеза $Fe(C_5H_5)_2$, атом Fe, расположенный между двумя циклопентадиенильными кольцами, одновременно связан со всеми десятью атомами углерода обоих колец. Связь между этими 11 атомами осуществляют 12 π-электронов двух ароматических колец.

В металлах электронное облако связывает между собой все атомы — это пример многоцентровой связи.

С открытием многоцентровых связей под химической связью стали понимать коллективное взаимодействие ядер и электронов, описываемое теорией молекулярных орбиталей.



Образование водородной связи между молекулами воды.

нанометров (рекорд принадлежит атомам гелия He¨He — 6,20 нм).

Прочность химической связи определяется *энергией связи,* т. е. энергией, которая необходима для того, чтобы разорвать связь и развести атомы на бесконечное расстояние. Энергия связи изменяется в очень широких пределах. Наиболее прочная связь — в молекулах N_2 (945,3 кДж/моль) и CO (1070,3 кДж/моль). Самая *сливая* ковалентная химическая связь также образуется между атомами азота — в оксиде N_2O_3 (40,6 кДж/моль), а самая слабая вандерваальсова связь — между атомами гелия ($8 \cdot 10^{-6}$ кДж/моль). Наиболее прочными связями являются ковалентные и ионные (энергия связи порядка сотен килоджоулей на моль), затем идут водородные (десятки килоджоулей на моль), самые же слабые — вандерваальсовы.

Полярность связи показывает, насколько электронная плотность смещена к одному из атомов. Способность атома смещать к себе электронную плотность химической связи называют *электроотрицательностью.* Самые электроотрицательные элементы — активные неметаллы: F, O, N, Cl; самые электроположительные — щелочные металлы. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в химической связи, тем более полярна эта связь. Предельный случай полярной связи — ионная связь.

Порядок (или, иначе, *кратность) связи* в различных теориях химической связи определяют по-разному. В теории электронных пар Льюиса порядок связи — это число электронных пар, осуществляющих химическую связь. Порядок может быть це-

Элемент	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	P	H	Si	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb	Cr	Hg	Be	Mg	Ca	Na	Ba	K
Электроотрицательность	4,1	3,5	3,1	2,9	2,8	2,5	2,4	2,2	2,1		1,8		1,7			1,6		1,5		1,3	1,1	1,0	0,9	

лым или дробным. В теории МО порядок связи для двухатомных молекул определяют как половину разности между числом электронов на связывающих и на разрыхляющих орбиталях. Так, порядок

связи в молекуле O_2 равен (6-2)/2 = 2, в молекулярном ионе O^-_2 порядок равен 2,5, а в ионе O^+_2 — 1,5. Дробный порядок характерен также для многоцентровых связей.

Чем выше порядок, тем большее число электронов обеспечивает связь, и тем труднее её разорвать. Так, энергия тройной связи HC≡CH (962 кДж/моль) намного больше энергии двойной связи $H_2C{=}CH_2$ (712 кДж/моль) и значительно превышает энергию одинарной связи $H_3C{-}CH_3$ (369 кДж/моль).

Химическими связями обусловлены строение, реакционная способность и химические свойства всех веществ. В самом деле, любая химическая реакция сводится к разрыву старых и образованию новых химических связей. Склонность к разрыву зависит от энергии связи, реакционная способность молекулы — от распределения положительных и отрицательных зарядов в ней, которое определяется полярностью связей. Длины связей задают геометрическую форму молекул и формируют пространственные эффекты в некоторых химических реакциях. Таким образом, точное описание свойств химических связей является важнейшей задачей химии.

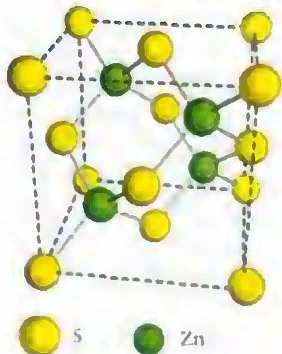
Все современные теории химической связи базируются на квантовой теории, основы которой были заложены ещё в 20-х гг. XX в. Уже тогда появились уравнения, описывающие движение ядер и электронов в молекуле. Главную проблему теперь составляют сами вычисления, поскольку квантово-химические уравнения очень сложны. Даже для простейшей молекулы волновая функция зависит от девяти пространственных переменных.

Тем не менее современные методы квантовой химии достигли высокого уровня развития и позволяют описывать строение и свойства весьма сложных молекул. Прогресс в области компьютерных технологий и создания вычислительных алгоритмов, а также большие успехи в разработке приближённых методов решения квантово-химических уравнений позволяют надеяться на теоретическое предсказание и открытие новых интересных молекул с необычными химическими связями.

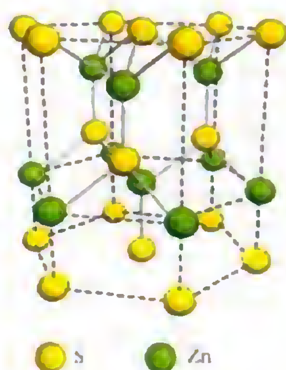
ПАРАД КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллические структуры подразделяются на *гомодесмические* и *гетеродесмические*. Эти термины происходят от греческого слова «десмос», что означает «связь». Гомодесмические структуры (от *греч.* «гомос» — «равный», «одинаковый») — это те, в которых все атомы соединены в пространственный каркас одинаковыми связями. Примерами могут служить структуры алмаза, различных форм SiO_2, меди, магния, железа, NaCl, изображённые на рисунках. Такие структуры называют ещё *монолитными*. В кристаллической структуре алмаза с элементарной ячейкой, имеющей форму куба, атомы углерода образуют

пространственную трёхмерную сетку, в которой каждый атом соединён с четырьмя ближайшими соседями, расположенными по вершинам тетраэдра (иными словами, *координационное число* — 4, *координационный многогранник* — тетраэдр). Точно такое же строение имеет кристаллический кремний. Здесь мы встречаемся с явлением *изоструктурности* (от *греч.* «изос» — «равный», «подобный»): разные вещества (и простые, состоящие из атомов одного химического элемента, и сложные, образованные двумя или большим числом элементов) иногда формируют кристаллы с одинаковой структурой. Различие



Кристаллическая структура сфалерита ZnS.



Кристаллическая структура вюрцита ZnS.

между ними лишь в численных значениях параметров решётки.

Известна и другая модификация углерода с гомодесмической структурой — так называемый гексагональный алмаз, или лонсдейлит. Здесь каждый атом углерода тоже находится в тетраэдрическом окружении и имеется пространственный каркас связей C—C, но устроен он иначе, чем в кубическом алмазе. Это пример *полиморфизма* (от *греч.* «поли» — «много» и «морфе» — «форма») — существования разных кристаллических форм (полиморфных модификаций) одного и того же вещества, в данном случае простого — углерода.

Полиморфизм свойствен и химическим соединениям. Если в структурах алмаза и лонсдейлита половину атомов C заменить атомами Si так, чтобы в ближайшее окружение атомов C входили только атомы Si, а в окружение атомов Si — только атомы C, получатся две модификации карбида кремния SiC. Точно такое же строение имеют две модификации сульфида цинка ZnS — сфалерит и вюрцит.

Если же на серединах отрезков, изображающих ковалентные связи в кристаллах алмаза и лонсдейлита, расположить дополнительные атомы кислорода, а все атомы углерода заменить на кремний, мы получим идеализированные структуры двух модификаций диоксида кремния SiO_2 — кристобалита и тридимита, В действительности эти структуры несколько искажены: валентный угол Si—O—Si близок к 145°, что приводит к повышению плотности вещества. Аналогичное строение имеют и кристаллы кварца — наиболее распространённой в природе модификации SiO_2. Его отличие — в ином способе сочленения кремнекисло-

ВЫРАСТИМ КРИСТАЛЛ!

Тот, кто побывал в музее минералогии или на выставке минералов, не мог не восхититься изяществом и красотой форм, которые создала «неживая» природа. А кто из нас не любовался снежинками: их разнообразие поистине бесконечно! Ещё в XVII в. знаменитый немецкий астроном Иоганн Кеплер написал трактат «О шестиугольных снежинках», а в XX столетии были изданы альбомы, где представлены тысячи увеличенных фотографий "снежинок, причём ни одна из них не повторяет другую.

Особое место среди кристаллов занимают драгоценные камни, которые с древнейших времён привлекают внимание человека. Невозможно оторвать взгляд от сверкающих всеми цветами радуги алмазов, рубинов, изумрудов, сапфиров, аметистов... Теперь многие драгоценные камни люди научились получать искусственно. Например, подшипники для часов и других точных приборов уже давно делают из искусственных рубинов. А можно создать и такие кристаллы, которых в природе вообще не существует.

Многие видные химики, минералоги и другие учёные начинали свои первые школьные опыты именно с выращивания кристаллов. Опыты эти относительно просты, но их результаты порой могут вызвать удивление и восхищение.

Чтобы вырастить кристалл, полезно знать, какие процессы управляют его ростом; почему разные вещества дают кристаллы различной формы, а некоторые вовсе не образуют кристаллов; что надо сделать, чтобы кристаллы получились большими и красивыми.

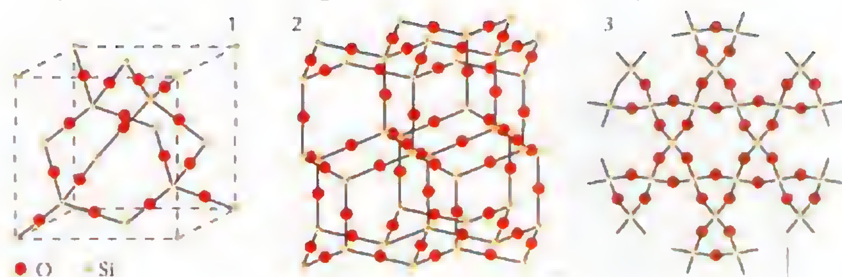
Форма кристалла зависит от формы и размера частиц данного вещества (атомов, ионов или молекул), а также от того, как они друг с другом взаимодействуют. Представьте себе, что вы укладываете паркет, а товарищ подаёт вам плитки. Легче всего работать с плитками квадратной формы — такую как ни поверни, она всё равно подойдёт к своему месту. Труднее выложить паркет из прямоугольных дощечек и особенно сложно, если у них имеются пазы и выступы, — тогда каждую можно уложить на место лишь единственным способом. А теперь вообразите, что ваш помощник очень торопится и подаёт

плитки быстрее, чем вы успеваете укладывать. Тут уж правильного узора не получится: где-то плитку перекосит, и дальше всё пойдёт криво, где-то появятся пустоты (как в известной компьютерной игре «Тетрис», когда «стакан» заполняется деталями слишком быстро, и вы не успеваете уложить их без пропусков). Ничего хорошего не выйдет и в том случае, когда паркет начнут укладывать сразу десяток мастеров, каждый со своего места. Даже если они будут работать не спеша, крайне сомнительно, что соседние участки окажутся хорошо состыкованными. Скорее всего в разных местах плитки расположатся в разном направлении, а между отдельными участками ровного паркета будут зиять дыры.

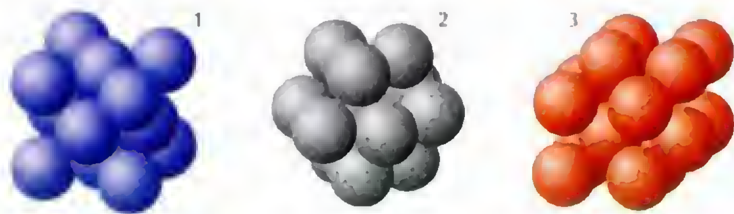
Примерно то же происходит и при росте кристаллов, только здесь всё ещё сложнее: частицы должны выстраиваться не в плоскости, а в объёме. Но ведь никакого «паркетчика» тут нет — кто же укладывает частицы вещества на свои места? Оказывается, они делают это сами, непрерывно двигаясь и выбирая место, где им будет наиболее удобно. Если кристаллизация идёт очень медленно, получается один большой

родных тетраэдров, обеспечивающем ещё более высокую плотность. Однако усложнение структуры не приводит к изменению её характера: структура остаётся гомодесмической, сцепление атомов осуществляется ковалентными связями.

Поскольку металлические и ионные связи характеризуются отсутствием направленности, образованные такими связями кристаллические структуры часто можно изобразить в виде *плотных шаровых упаковок.* Три варианта подобных упаковок реализуются в металлах — это структуры меди, магния и железа. В первых двух координационное число равно 12, в третьей — 8. Так же построены и другие металлы: алюминий, платина, золото — по типу меди; бериллий, кобальт, рутений — по типу магния; калий, барий, ванадий — по типу железа.



Кристаллические структуры различных модификаций SiO_2: 1 — кристобалит 2 — тридимит, 3 — кварц.



Основные типы кристаллических решёток металлов в виде шаровых упаковок: 1 — медь, 2 — магний, 3 — железо.

кристалл, если быстро — множество мелких кристаллов. вещества, состоящие из одного кристалла, называют монокристаллическими (пример — алмаз), а из множества мелких — поли-кристаллическими (таковы металлы и многие другие вещества).

Выращивают кристаллы разными способами. Например, охлаждая насыщенный раствор. С понижением температуры растворимость большинства веществ уменьшается, и они, как говорят, выпадают в осадок. Сначала в растворе и на стенках сосуда появляются крошечные кристаллы-зародыши. Когда охлаждение медленное, а в растворе нет твёрдых примесей (скажем, пыли), зародышей образуется немного, и постепенно они превращаются в красивые кристаллы правильной формы. При быстром охлаждении центров кристаллизации возникает много, сам процесс идёт активнее. Правильных кристаллов при этом не получится, ведь множество быстро растущих кристалликов так же мешают друг другу, как несколько паркетчиков, работающих в одной комнате.

Другой метод выращивания кристаллов — постепенное удаление воды

из насыщенного раствора. И в этом случае чем медленнее удаляется вода, тем лучше получаются кристаллы. Можно оставить открытый сосуд с раствором при комнатной температуре на длительный срок — вода при этом будет испаряться медленно (особенно если сверху положить лист бумаги, который заодно защитит раствор от пыли).

Растущий кристалл можно либо подвесить в насыщенном растворе на тонкой прочной нитке, либо положить на дно сосуда. В последнем случае кристалл периодически надо поворачивать на другой бок. По мере испарения воды в сосуд следует подливать свежий раствор. Даже если исходный кристалл имел неправильную форму, он рано или поздно сам выправит все дефекты и примет форму, свойственную данному веществу, например превратится в октаэдр, если это кристалл хромокалиевых квасцов. Время от времени кристаллизатор необходимо чистить: сливать раствор и удалять мелкие кристаллики, наросшие на основном, а также на стенках и дне сосуда. Теоретически размер кристалла, который можно вырастить таким способом, неограничен. Известны случаи, когда энтузиасты получали кристаллы такой величины, что поднять их могли только с помощью то-варищей.

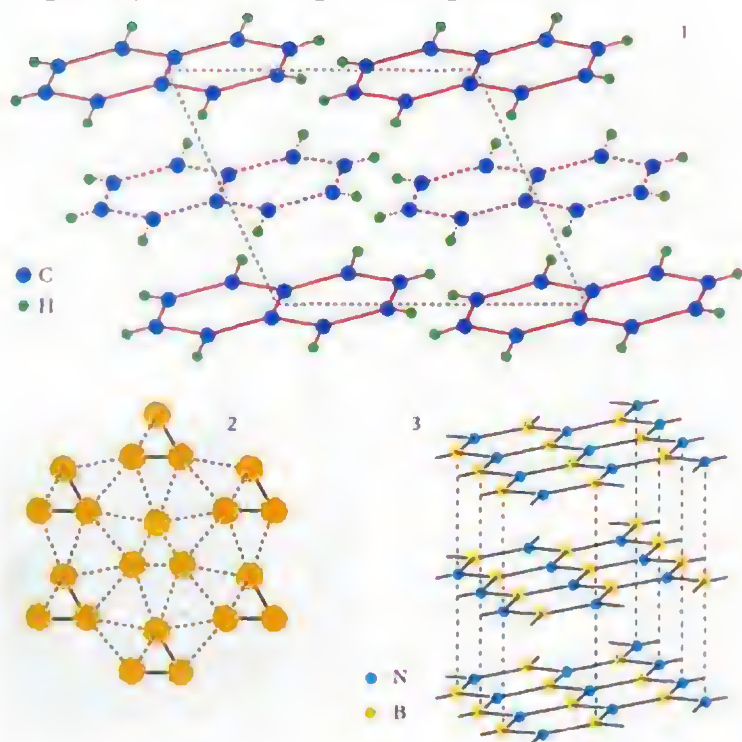
Если выращенный кристалл квасцов оставить открытым в сухом воздухе, он, постепенно теряя содержащуюся в нём воду, превратится в невзрачный серый порошок. Чтобы предохранить кристалл от разрушения, его можно покрыть бесцветным лаком.



Монокристалл хромокалиевых квасцов.



Шаровая упаковка хлорида натрия NaCl.



Кристаллические структуры нафталина $C_{10}H_8$ (1), серого селена (2) и нитрила бора BN (3).

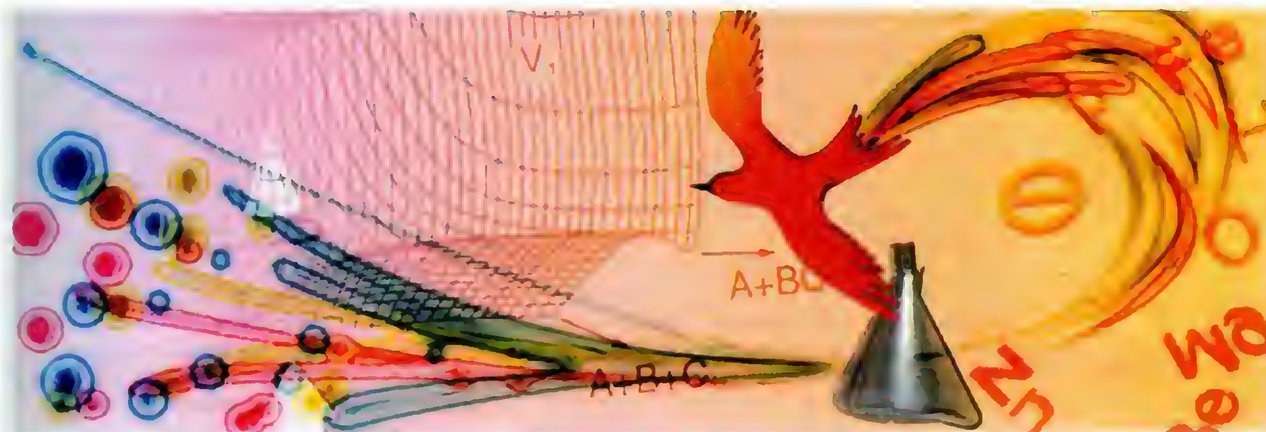
Шаровые упаковки содержат в себе пустоты, имеющие вполне определённые очертания. Так, в структурах меди и магния есть пустоты, окружённые четырьмя шарами (тетраэдрические пустоты) и, кроме того, пустоты, окружённые шестью шарами (октаэдрические пустоты). Иногда кристаллические структуры, состоящие из атомов двух элементов, выглядят как плотные упаковки шаров одного сорта, в которых шары другого сорта размещаются в тех или иных пустотах. Например, поваренная соль NaCl представляет собой шаровую упаковку ионов хлора (точно такую же, какую мы наблюдаем в кристаллах меди), а в её октаэдрических пустотах располагаются ионы натрия.

Совсем иной вид имеют структуры кристаллов, построенных из молекул. К их числу относятся некоторые не-
органические (Cl_2,I_2, P_4, S_8) и все органические вещества, кроме полимеров. Характерным примером может служить кристаллический нафталин. Это гетеродесмическая (от *греч.* «гетерос» — «разный») *островная* структура. В роли «острова» (содержащего конечное число атомов) выступает молекула

нафталина, имеющая состав $C_{10}H_8$. Связи в молекулах обычно ковалентные, между молекулами — вандерваальсовы.

Бывает и так, что атомы, соединённые химическими связями, образуют бесконечную цепь, бесконечный слой или бесконечный каркас, причём в последнем случае имеются и другие атомы, располагающиеся в полостях этого каркаса. Так построены *цепочечные, слоистые* и *каркасные* гетеродесмические структуры. Примером цепочечной структуры может служить кристаллический селен (так называемый серый селен, обладающий полупроводниковыми свойствами). Слоистое строение имеет, в частности, нитрид бора BN. В минерале перовските $CaTiO_3$ атомы титана и кислорода, соединённые ковалентными связями, совместно образуют пространственный каркас, а атомы кальция располагаются в полостях этого каркаса и связаны с атомами кислорода слабее, чем атомы титана.

Науке известно пространственное расположение атомов в кристаллах многих сотен тысяч химических соединений. Иногда очень простое, иногда чрезвычайно замысловатое, оно естественно наводит на мысль об архитектуре. Внутри кристалла, как и внутри большого здания, можно иной раз найти обширные «залы», извилистые «переходы», «этажи» и закрученные по спирали «лестницы». И весь этот «интерьер» находится в строгом соответствии с «экстерьером» — внешней огранкой кристалла.



МЕТАМОРФОЗЫ ВЕЩЕСТВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

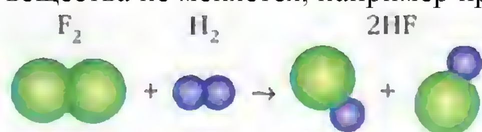
Если бы миллионы разнообразных веществ, а следовательно, и тела, из них состоящие, не претерпевали никаких изменений, мир был бы скучным и застывшим, лишённым движения, развития. К счастью, мир устроен иначе. Под воздействием внешних условий (температуры, давления, освещённости и др.) вещества изменяются. Вода закипает и переходит в пар, лёд тает, распускаются и опадают листья, расцветают и увядают цветы. Течёт жизнь...

Изменения веществ и тел обычно подразделяют на два типа: физические процессы и химические превращения (реакции).

Физический процесс не затрагивает молекул (или других мельчайших структурных единиц) веществ. Их химический состав остаётся прежним, меняется лишь форма тела (при деформации), размер частичек (при измельчении вещества), агрегатное состояние. Кипение воды, вытягивание алюминиевой проволоки, появление инея, выпадение росы, образование тумана, измельчение мрамора — всё
это физические процессы. При этом молекулы воды не распадаются на атомы, атомы алюминия не объединяются в молекулы.

А вот явления, в ходе которых одни вещества превращаются в другие, называют *химическими превращениями* или *химическими реакциями.* Они тоже знакомы каждому: горение древесины, ржавление железа, прогоркание масла, скисание молока... Химическая реакция — это взаимо-

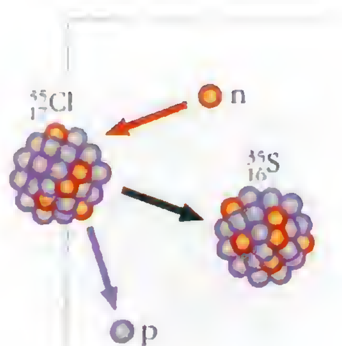
действие частиц (молекул, атомов) вещества или разных веществ друг с другом, которое приводит к разрыву старых и образованию новых химических связей. При этом изменяется строение молекул исходных веществ и, как правило, состав (есть и такие химические реакции, при которых состав вещества не меняется, например превращение графита в алмаз).



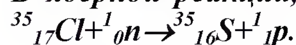
В химической реакции происходит перераспределение химических связей: старые — рвутся, новые — образуются.



Образование инея — пример физического процесса.



В ядерной реакции, в отличие от химической, происходит изменение зарядов ядер атомов:



$^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{35}_{16}S + ^{1}_{1}p$.



Выделение газа может сопровождать не только химическую реакцию.

Химические превращения, как правило, протекают с выделением или поглощением энергии, обычно в виде теплоты (за исключением немногочисленных термонейтральных реакций, имеющих нулевой тепловой эффект). Некоторые реакции, например горение, сопровождаются выделением света.

При химических реакциях строение атомов всегда остаётся неизменным. В этом главное отличие химических процессов от *ядерных,* в ходе которых ядра атомов перестраиваются, и один элемент может превратиться в другой, например алюминий — в натрий, хлор — в серу и т. д. Выделяющаяся при этом энергия может достигать колоссальных значений, как происходит при ядерном взрыве.

Химические превращения записывают с помощью уравнений. Вещества, расположенные слева от знака равенства, называют *исходными веществами* или *реагентами,* а представленные в правой части уравнения — *продуктами* химической реакции. Количества атомов каждого элемента в левой и правой части должны совпадать (ведь атомы не возникают и не исчезают в результате химических превращений, они лишь переходят из одного соединения в другое). Уравнивают их с помощью коэффициентов — цифр, указывающих, сколько частиц вступает в реакцию. Некоторые физические процессы, например плавление льда, также можно представить в виде уравнений, но с указанием агрегатного состояния веществ: H_2O(тв) $\rightarrow$ H_2O(ж).

КАК РАСПОЗНАТЬ ХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ

О том, что мы имеем дело с химической реакцией, а не с физическим процессом, обычно можно судить по нескольким внешним признакам: выделению или поглощению тепла, образованию осадка, выделению газа, изменению окраски, вкуса и запаха веществ (разумеется, при подобном анализе нужна известная осторожность). Правда, иногда этого бывает недостаточно. Есть химические превращения, при которых теплота не поглощается и не выделяется или же тепловой эффект столь незначителен, что его сложно зафиксировать. Более того, ряд перечисленных признаков может соответствовать и физическим процессам. Стоит открыть, например, бутылку с газированным напитком, как из неё с шипением вырвется углекислый газ, который был растворён в воде под большим давлением. А при охлаждении насыщенного раствора растворённое вещество часто выпадает в осадок.

Как это ни странно на первый взгляд, но даже цвет вещества не является его точной характеристикой. Одно и то же вещество может быть по-разному окрашено. Проведём простой опыт: разотрём в ступке красный порошок оксида ртути (II). По мере измельчения он делается более свет-

лым, желтеет. При осаждении из раствора оксид ртути выделяется в виде жёлтого осадка, состоящего из очень мелких частичек. Серебряные изделия известны всем. Однако даже самый искушённый ювелир не догадается, глядя на зелёные или жёлто-коричневые коллоидные растворы серебра, что перед ним всё тот же металл, только в виде мельчайших частиц, распределённых между молекулами растворителя (воды).

Некоторые соединения изменяют цвет при нагревании (при охлаждении прежняя окраска возвращается). Если белый порошок оксида цинка ZnO нагреть до 500 °С, он пожелтеет, а соль $Cu_2[HgI_4]$ при 70 °С из красной становится шоколадно-коричневой. Это вещество входит в состав термокрасок,



Изменение окраски вещества возможно и при простом механическом воздействии на него. Жёлтый и красный оксид ртути HgO различается лишь размером частиц.



Существуют вещества, цвет которых зависит от температуры. К ним относятся, например, тетраиодомеркураты меди(1) $Cu_2[HgI_4)$ и серебра(1) $Ag_2[HgI_4]$, используемые в качестве термокрасок. Окраска этих веществ изменяется, если их поместить в горячую воду.

по цвету которых можно ориентировочно определить температуру среды.

КАКИЕ БЫВАЮТ РЕАКЦИИ

Простейшие химические реакции обычно подразделяют на четыре типа: реакции соединения, разложения, замещения и обмена. Д. И. Менделеев определял *соединение* как реакцию, «при которой из двух веществ происходит одно, или, вообще, из данного числа — меньшее их число». Например, при нагревании порошков железа и серы образуется сульфид железа: Fe+S=FeS. К реакциям соединения относят процессы горения простых веществ (серы, фосфора, углерода) на воздухе: $C+O_2=CO_2$. Они всегда сопровождаются выделением тепла — являются экзотермическими (см. статью «Тепло химических реакций»).

Реакции *разложения,* по Менделееву, «составляют случаи, обратные соединению, то есть такие, при которых одно вещество даёт два, или, вообще, данное число веществ — большее их число. Так, при накаливании дерева (без доступа воздуха. — *Прим. ред.)* получается горючий газ, водянистая жидкость, смола или дёготь и уголь». Более простой пример — разложение

МЕХАНОХИМИЯ

Обычно считается, что измельчение вещества — физический процесс. Однако это не совсем так. При длительной обработке в специальных мельницах частицы вещества за счёт поглощения энергии переходят в химически активное состояние: усиливаются колебательные движения атомов, молекул и ионов в узлах кристаллической решётки, ослабляются связи между ними, рвутся некоторые связи, возникают свободные радикалы.



Этот процесс учёные называют механохимической активацией, а область химии, изучающую химические и физико-химические изменения веществ под действием механической энергии, — механохимией.

Активированное вещество вступает в химические реакции намного легче, чем не прошедшее механохимической обработки. Многие металлы (железо, алюминий) после измельчения становятся пирофорными (от *греч.* «пир» — «огонь» и «форос» — «несущий») — воспламеняются на воздухе.

Механохимической активации подвергают удобрения, а также некоторые лекарственные препараты (аспирин), ведь активированное вещество быстрее переходит в раствор, полнее усваивается организмом.

Инициирование некоторых химических реакций ударом или трением применяется и в лабораториях (взрыв смеси бертолетовой соли с фосфором), и в быту (бензин в зажигалке воспламеняется от искры, полученной трением кремня).

известняка: $CaCO_3=CaO+CO_2$. Для проведения реакции разложения, как правило, требуется нагревание. Такие процессы — эндотермические, т. е. протекают с поглощением теплоты.

В реакциях двух других типов число реагентов равно числу продуктов (Менделеев называл их реакциями перемещения). Если взаимодействуют простое вещество и сложное — это реакция *замещения:* $Fe+CuSO_4= FeSO_4+Cu$.

Реакции между двумя сложными веществами, при которых они обмениваются своими частями, относят к реакциям *обмена.* Большое их число протекает в водных растворах. Типичный пример — нейтрализация кислоты щёлочью: $NaOH+HCl=NaCl+H_2O$.

Однако очень многие реакции не укладываются в приведённую простую схему. В частности, реакция между перманганатом калия и иодидом натрия не может быть отнесена ни к одному из указанных типов:



$2KMnO_4+10NaI+8H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+5Na_2SO_4+5I_2+8H_2O$.

Такие сложные уравнения представляют собой лишь суммарную запись процесса, но не отражают того, через какие стадии он проходит, какие промежуточные вещества при этом образуются.

Иногда все химические превращения подразделяют на два типа — окислительно-восстановительные, при которых изменяется степень окисления атомов некоторых элементов (см. статью «Окисление или восстановление?»), и реакции, протекающие без изменения степеней окисления.

Что касается органической химии, то в ней принята своя классификация химических реакций.



Горение любого топлива — типичный пример окислительно-восстановительного процесса.

ОКИСЛЕНИЕ ИЛИ ВОССТАНОВЛЕНИЕ?

Первую химическую реакцию человек провёл тогда, когда научился добывать огонь. С той поры и до настоящего времени реакции горения играют первостепенную роль в нашей жизни. Они приносят в дома тепло, двигают автомобили, самолёты и ракеты, помогают извлекать ценные вещества из природного сырья.

Флогистонная теория Шталя впервые выделила процессы горения и прокаливания металлов в отдельную группу реакций (см. статью «Химия в XVIII веке»). Кислородная теория горения, предложенная Лавуазье, обобщила экспериментальный материал, накопленный в «эпоху флогистона». А кроме того, Лавуазье выдвинул кислородную теорию кислот: он полагал, что своими свойствами кислоты обязаны присутствию в них кислорода (отсюда и название элемента oxygenium — «рождающий кислоты»). Поэтому реакции горения веществ на воздухе стали называть окислением, а

процессы, обратные окислению, т. е. связанные с уменьшением количества кислорода в веществе, — раскислением или восстановлением. Поскольку в ходе окислительных реакций вещество нередко разрушается (как, например, при ржавлении), термин «восстановление» указывает на процесс, противоположный окислению.

В дальнейшем представления о сущности процесса окисления значительно расширились. Как показали эксперименты, многие вещества (водород, металлы) горят не только в кислороде, но и в хлоре, броме. А значит, окисление — это не только присоединение кислорода. В 1914 г. русский учёный Лев Владимирович Писаржевский (1874—1938) предложил электронно-ионную теорию окислительно-восстановительных реакций.

В наши дни химикам известны тысячи самых разных окислительно-восстановительных реакций, в том числе и протекающих в живых орга-

КАКИЕ БЫВАЮТ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Самый распространённый на Земле окислитель — кислород. Намного более сильным окислителем является озон O_3 — аллотропная модификация кислорода. Он способен окислять многие вещества, которые с кислородом при обычных условиях не реагируют, например оксид азота(1V): $2NO_2+O_3=N_2O_5+O_2$ и серебро: $2Ag+2O_3=Ag_2O_2+2O_2$.

Наиболее сильный окислитель из числа простых веществ — фтор. Но он слишком активен, и его трудно получить в свободном виде. Поэтому в лабораториях в качестве окислителя используют перманганат калия $KMnO_4$. Его окислительная способность зависит от концентрации раствора, температуры и характера среды. Кроме него применяют также дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, азотную кислоту HNO_3, пероксид водорода H_2O_2, хлор Cl_2, гипохлорит натрия $NaClO$. Очень сильные окислители — фториды благородных газов. Самый сильный из известных окислителей — фторид кислорода OF_2.

Из восстановителей наиболее распространённый в природе — углерод. Его широко используют в промышленности для получения металлов из оксидов: $Fe_2O_3+3C=2Fe+3CO$; $ZnO+C=Zn+CO$.

Другой широко распространённый восстановитель — водород. Как и углерод, при нагревании он легко отнимает атомы кислорода у многих оксидов, превращаясь при этом в воду: $CuO+H_2=Cu+H_2O$; $WO_3+3H_2=W+3H_2O$.

Очень сильными восстановителями являются щелочные и щёлочно-земельные металлы, алюминий. Они восстанавливают даже воду, вытесняя из неё водород: $2Na+2H_2O=2NaOH+H_2$.

На практике восстановительными свойствами металлов пользуются для получения некоторых активных металлов из их оксидов и хлоридов. Так получают барий: $3BaO+2Al=3Ba+Al_2O_3$, стронций: $3SrO+2Al=3Sr + Al_2O_3$, титан: $TiCl_4+2Mg=Ti+2MgCl_2$.

В лабораторных условиях восстановителями служат соединения, содержащие элементы в низких степенях окисления: сероводород H_2S (S^{-2}), иодоводородная кислота HI (I^-), хлорид олова(II) $SnCl_2$ (Sn^{+2}). В органическом синтезе для восстановления обычно используют комплексные гидриды металлов: алюмогидрид лития $LiAlH_4$ и borогидрид натрия $NaBH_4$; они содержат водород в степени окисления -1.

Самый слабый восстановитель— фторид-ион F^-. Окислить его до свободного фтора можно только с помощью электролиза или экзотических окислителей. Это объясняется с помощью теории сопряжённых окислителей и восстановителей.



При горении магниевой ленты на воздухе электроны от атомов магния переходят к атомам кислорода: $2Mg+O_2=2MgO$.

низмах. Можно с уверенностью говорить: химия жизни — это процессы окисления-восстановления.

ЧТО ЖЕ ТАМ ПРОИСХОДИТ?

В ходе химических превращений одни химические связи разрываются, а другие образуются, при этом во многих случаях изменяется вид электронного облака (т. е. распределение электронной плотности вокруг ядер атомов) в молекулах. Оно частично или полностью смещается от одних атомов к другим; атомы соответственно приобретают положительный или отрицательный заряд. Перераспределение электронной плотности и есть главный признак окислительно-восстановительного процесса.

Например, если молекула присоединяет атом кислорода, то между ним и одним из атомов в составе молекулы образуется химическая связь.

Электронная плотность такой связи смещена в сторону кислорода, который после фтора является самым электроотрицательным элементом. Это означает, что атом, связанный с кислородом, отдаёт ему часть своих электронов и тем самым приобретает частичный положительный заряд. Так, атом

хлора в HCl несёт частичный отрицательный заряд, а в $HClO_4$ — положительный, поскольку в первой молекуле электронная плотность смещена к атому хлора, а во второй — от него, к атомам кислорода.

В электронной теории окислительно-восстановительных реакций используют не реальные, а условные заряды атомов. Их рассчитывают, исходя из предположения, что все химические связи в молекуле имеют ионный характер и электронная плотность каждой связи полностью смещена к более электроотрицательному атому. Такие заряды называют *степенями окисления*. Степень окисления



Горение красного фосфора в кислороде протекает очень интенсивно. За несколько секунд белый дым заполняет всю колбу. После окончания реакции на дне и стенках сосуда оседают мельчайшие кристаллики оксида фосфора(V).



В процессе окислительно-восстановительной реакции окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

элемента в простых веществах равна нулю. У элементов, входящих в состав сложных веществ, степень окисления обычно выражается целыми числами, но известны и дробные значения, например $C_3^{-8/3}H^{+1}_8$. Увеличение или уменьшение степени окисления связывают с потерей или приобретением электронов.

Окисление — это процесс потери атомом или ионом электронов. Обратный процесс присоединения электронов называется *восстановлением*. Элемент, который отдаёт электроны и тем самым увеличивает степень окисления, а также вещество, его содержащее, — это *восстановитель*, а элемент, понижающий степень окисления (приобретающий электроны), и вещество, в состав которого он входит, — *окислитель*.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух процессов, или *полуреакций:* окисления и восстановления. Так, реакция растворения цинка в соляной кислоте $Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2$ состоит из полуреакции окисления цинка $Zn^0-2e \rightarrow Zn^{+2}$ и полуреакции восстановления водорода $2H^++2e \rightarrow H_2$.
Окислитель и восстановитель, участвующие в одной полуреакции, называют *сопряжёнными.* Например, реакция замещения $Fe+CuSO_4=FeSO_4+Cu$ состоит из двух полуреакций: $Fe-2e \rightarrow Fe^{+2}$ и $Cu^{+2}+2e \rightarrow Cu$. В этой реакции сопряжёнными являются, во-первых, восстановитель Fe и окислитель Fe^{+2}, во-вторых, окислитель Cu^{+2} и восстановитель Cu.
Чем сильнее окислитель, тем слабее сопряжённый ему восстановитель, и наоборот: чем слабее окислитель, тем сильнее сопряжённый ему восстановитель. Так, очень сильному окислителю F_2 соответствует очень слабый восстановитель F^-. Очень сильный восстановитель Li соответствует очень слабому окислителю Li^+.
ПРОДУКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
Точно предсказать продукты неисследованной реакции во многих случаях не в состоянии ни один химик. Их определяют экспериментально.

А затем уже предлагают возможный механизм реакции и объясняют, почему образуются именно эти продукты.
Отличие современной химии от средневековой состоит в том, что появились надёжные теории, которые позволяют с большой долей вероятности предсказывать продукты новых реакций и вести целенаправленный синтез веществ. Разработаны они и для процессов окисления-восстановления. Сами по себе эти теории довольно сложные, но существует несколько простых рецептов, пользуясь которыми, даже начинающий химик сможет предвидеть результаты многих окислительно-восстановительных реакций.
Для этого нужно знать важнейшие окислители и восстановители, представлять их относительную окислительную и восстановительную способность, помнить наиболее распространённые степени окисления элементов в соединениях и понимать, в виде каких ионов или молекул эти вещества существуют в той или иной среде.
Примерный план предсказания продуктов реакции выглядит следующим образом. Прежде всего находят элемент-окислитель и элемент-восстановитель и определяют их степени окисления до и после реакции. Здесь есть такое правило: если окислитель сильный, то восстановитель обычно отдаёт много электронов и приобретает высокую степень окисления, а если окислитель слабый, то восстановитель чаще всего повышает степень окисления незначительно. Так, сероводород H_2S (S^{-2}) под действием сильных окислителей превращается в серную кислоту H_2SO_4 ($S^{-2}-8e \rightarrow S^{+6}$), а под действием слабых — в свободную серу ($S^{-2}-2e \rightarrow S^0$).
Точно так же окислитель существенно понижает степень окисления в реакции с сильным восстановителем и лишь ненамного — при взаимодействии со слабым восстановителем. В частности, концентрированная азотная кислота HNO_3 в реакциях с активными металлами (сильными восстановителями) может восстанавливаться до



До проведения реакции о составе её продуктов часто остаётся только гадать...



Растворы ферроина и бромата калия до (слева) и после (справа) прибавления серной кислоты.

свободного азота ($2N^{+5}+10e \rightarrow N^{0}_2$), а с тяжёлыми металлами (слабыми восстановителями) — только до NO_2 ($N^{+5}+e \rightarrow N^{+4}$).

Наконец, определяют, в виде каких соединений продукты реакции существуют в данных условиях — в кислой, щелочной или нейтральной среде (см. статью «Кислоты и основания»), в твёрдой или газовой фазе.

Пользуясь этими рецептами, составим уравнение реакции между сульфатом железа(II) $FeSO_4$ и золотохлористоводородной кислотой $H[AuCl_4]$ в водном растворе:



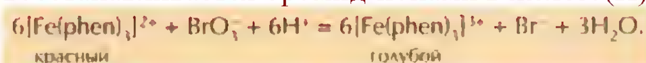
$FeSO_4+H[AuCl_4] \rightarrow ?$

Окислитель и восстановитель определить легко. Известно, что Fe^{+2} — сильный восстановитель, а Au^{+3} — сильный окислитель.

При окислении в кислой среде Fe^{+2} превращается в Fe^{+3}. Для золота характерны также две положительные степени окисления: Au^{+1} и Au^{+3}. Обе они отличаются высокой окислительной

ФЕРРОИН

Направление многих окислительно-восстановительных реакций зависит от кислотности среды. Примером может служить взаимодействие бромат-ионов BrO^-_3 с ферроином — комплексом железа(II) с органическим соединением 1,10-фенантролином (phen). В сильнокислой среде бромат-ион окисляет ферроин, и свойственная его растворам красная окраска сменяется голубой, характерной для комплекса железа(III). При подщелачивании голубого раствора железа(III) оно восстанавливается бромид-ионами в железо(Н), и красная окраска ферроина возвращается:



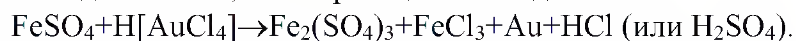
$$6[Fe(phen)_3]^{2+} + BrO_3^- + 6H^+ = 6[Fe(phen)_3]^{3+} + Br^- + 3H_2O.$$

красный голубой

активностью и могут окислять Fe^{+2}, поэтому при восстановлении золото «не остановится» на степени окисления +1, а дойдёт до степени 0. В виде простого вещества оно уже не может быть окислителем.

Теперь запишем продукты реакции. В растворе есть два отрицательных иона: SO^{2-}_4 иCl^-, так что одновременно могут образоваться $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$. Осталось «пристроить» ионы водорода H^+. В нашем случае они могут представлять серную или соляную кислоты.

Исходя из этого, схема реакции выглядит так:



$FeSO_4+H[AuCl_4] \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+FeCl_3+Au+HCl$ (или H_2SO_4).

Расставив коэффициенты, получим уравнение:



$3FeSO_4+H[AuCl_4]=Fe_2(SO_4)_3+FeCl_3+Au+HCl$.

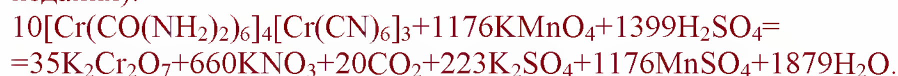
КОГДА КОМПЬЮТЕР БЕССИЛЕН

С декабря 1997 г. самый известный журнал, посвящённый химическому образованию, «Journal of Chemical Education», перестал публиковать статьи о способах подбора коэффициентов в реакциях. Его главный редактор Джон Мур, университетский профессор химии в городе Мэдисон (штат Висконсин), объяснил столь строгое решение тем, что самому ему приходилось подбирать

«трудные» коэффициенты только по заданию преподавателей, когда он был первокурсником, тогда как для его многолетней профессиональной деятельности как химика-исследователя это практически никогда не требовалось. Более того, редактор уверен, что в трудных случаях подбор коэффициентов лучше поручить компьютеру: самая простенькая программа сделает всё, что надо, лучше химика и за доли секунды. И вот здесь уважаемый профессор ошибся!

Оказывается, компьютерные программы заботятся лишь о том, чтобы сохранялся материальный баланс по каждому из элементов, и совершенно равнодушны к тому, имеют ли найденные коэффициенты какой-либо химический смысл. В качестве типичного примера можно привести следующее уравнение реакции, опубликованное в упомянутом американском журнале: $88H_2+12BrCl+6PbCrO_4+6Na[AlF_4]+6KI+3MgSiO_3+2H_3PO_4+10FeSO_4+20SO_2+15Ca(CN)_2+3CF_2Cl_2=$ $=15CaF_2+6K[Al(OH)_4]+3MgCO_3+3Na_2SiO_3+2PI_3+10Fe(SCN)_3+6PbBr_2+6CrCl_3+70H_2O$. Надо, конечно, отдать должное тому, кто впервые придумал это уравнение и подобрал к нему коэффициенты. Однако есть ли в этом смысл? Никакому химику никогда не придёт в голову смешивать приведённые 11 реагентов! И даже если кто-нибудь попробует это сделать, у него никогда не получится такой набор продуктов в указанных соотношениях.

Ещё одно подобное уравнение, взятое из того же журнала (и перекочевавшее в отечественные издания):



$10[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3+1176KMnO_4+1399H_2SO_4=$
$=35K_2Cr_2O_7+660KNO_3+20CO_2+223K_2SO_4+1176MnSO_4+1879H_2O$.

Это тоже пример «бумажной» химии (хотя бы потому, что соединения хрома(III) не окислятся перманганатом калия до $K_2Cr_2O_7$, а цианиды окислятся в основном до азота).

Для каких же окислительно-восстановительных реакций имеет смысл подбирать коэффициенты? Несомненно, только для стехиометрических реакций, которые идут в точном соответствии с записанным уравнением. Стехиометрическими должны быть, в частности, все реакции, которые используются в количественном анализе. Пример —• окисление щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде: $5H_2C_2O_4+2MnO_4+3H_2SO_4= 2MnSO_4+K_2SO_4+10CO_2+8H_2O$. Эту реакцию используют в аналитической химии для точного определения концентрации $KMnO_4$ в растворе.

Очень многие реакции, особенно с участием органических соединений, не являются стехиометрическими; это означает, что реакция идёт одновременно в нескольких направлениях. В зависимости от условий будет преобладать то или иное направление. Скажем, при высоких температурах углеводород октан распадается на метан, этан и этилен. Однако коэффициенты в реакции, например $C_8H_{18} \rightarrow 2C_2H_4+C_3H_6+CH_4$, будут лишь приблизительно (а в ряде случаев — и неверно!) отражать состав продуктов. Более того, в определённых условиях могут образоваться также углеводороды с тремя, четырьмя и пятью атомами углерода и даже ароматические соединения — ксилол и этилбензол.

В неорганической химии тоже немало примеров нестехиометрических реакций. Так, по уравнению $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O+2H_2O$ нельзя рассчитать, сколько надо взять нитрата аммония, чтобы получить 1 л оксида азота(1), поскольку эта реакция нестехиометрическая, в ней образуется много других продуктов.

Итак, верный баланс по каждому элементу в левой и правой части уравнения является необходимым, но не достаточным условием, чтобы считать, что коэффициенты подобраны верно. Правильной должна быть и химическая суть записанного уравнения! Вот типичный пример: казалось бы, уравнение реакции $PbS+2O_3=PbSO_4+O_2$ идущей при комнатной температуре, записано верно. Однако это не так: для окисления сульфида до сульфата необходимо от каждого атома серы отнять 8 электронов, для чего требуются четыре атома кислорода. Но одна молекула озона может дать только один «активный» атом: $O_3 \rightarrow O_2+O$. Поэтому для окис-

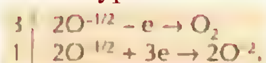
КАК ЖЕ ЭТО УРАВНЯТЬ?
Химия — наука количественная. Коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций позволяют определить, в каких пропорциях нужно смешать исходные вещества, чтобы процесс пошёл в правильном направлении, а также рассчитать количество конечных продуктов.
В окислительно-восстановительных реакциях число отданных электронов всегда равно числу принятых. Кроме того, соблюдается материальный баланс, т. е. число атомов каждого элемента должно быть одинаковым в левой и правой части уравнения. Поэтому чтобы найти коэффициенты для уравнения окислительно-восстановительной реакции, поступают следующим образом. Сначала реакцию разбивают на полуреакции окисления и восстановления, записывают уравнения этих процессов
ления одного моля PbS нужно четыре моля O_3, но никак не два, и правильное с химической точки зрения уравнение записывают так: $PbS+4O_3=PbSO_4 + 4O_2$. Очевидно, что верный химический смысл уравнения важнее формального баланса по каждому элементу.
Как же узнать заранее, является ли данное уравнение стехиометрическим? Однозначно ответить на этот вопрос можно лишь на основании эксперимента; однако существует правило, которое позволяет предсказать, возможна ли в принципе для конкретного уравнения единственно правильная расстановка коэффициентов. Правило основано на чисто математических закономерностях, которые впервые были рассмотрены ещё в 1 878 г. английским химиком Дж. Боттомли; оно звучит так: «Если число исходных веществ и продуктов реакции равно числу химических элементов, из которых эти вещества состоят, то возможна единственная расстановка коэффициентов». Это следует из того, что при использовании алгебраического метода подбора коэффициентов (именно на нём основаны компьютерные программы) число всех участвующих в реакции веществ равно числу коэффициентов, которые надо найти, а число химических элементов равно числу алгебраических уравнений с этими неизвестными. Например, в реакции $aNaOH + bH_2SO_4=cNa_2SO_4+dH_2O$ имеются четыре неизвестных, для которых можно составить четыре уравнения (по числу элементов).
В большинстве окислительно-восстановительных реакций число неизвестных на единицу больше числа возможных уравнений. Казалось бы, в таком случае система уравнений становится неопределённой и должна иметь бесконечное множество решений. Но так в математике. В химии же решение продолжает оставаться единственным. Объясняется это тем, что уравнения с кратными коэффициентами химики не считают за разные: они просто сокращают коэффициенты до минимальных.
Иногда число неизвестных коэффициентов на два больше числа уравнений. В таких случаях формальных решений становится бесконечно много, и все они разные. Химический же смысл часто имеет только одно. Пример — реакция $KMnO_4$ с H_2O_2 в кислой среде. Использование алгебраического метола приводит к бесконечному числу не сводящихся друг к другу уравнений, например: $2KMnO_4+H_2O_2+3H_2SO_4=K_2SO_4+2MnSO_4+4H_2O+3O_2$; $6KMnO_4+H_2O_2+9H_2SO_4=3K_2SO_4+6MnSO_4+10H_2O+8O_2$ и т. д. Однако эта реакция стехиометрическая, она используется в аналитической химии для количественного определения пероксида водорода H_2O_2. Здесь на 2 молекулы $KMnO_4$ всегда расходуется ровно 5 молекул H_2O_2 в соответствии с уравнением $2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4=K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O+5O_2$. Из бесконечного числа уравнений это — единственно правильное. Очевидно, компьютер в подобном случае бессилен.
К данному типу относятся и рассмотренные выше реакции крекинга октана (4 вещества, 2 элемента) и окисления сульфида свинца: $aPbS+bO_3 \rightarrow cPbSO_4+dO_2$. В последнем случае число уравнений уменьшается потому, что свинец и сера и в левой, и в правой части присутствуют в одинаковых соотношениях. Следовательно, алгебраические уравнения, составленные для каждого из этих элементов, будут идентичны, и одно из них попросту окажется «лишним». Так что алгебраических уравнений здесь не три, а только два, тогда как неизвестных — четыре.
Из всего сказанного следует сделать такие выводы.
1. Все химические уравнения можно разделить на два класса — стехиометрические и нестехиометрические. Однозначно коэффициенты расставляются только для стехиометрических

реакций; для нестехиометрических же их можно проставить только на основе экспериментальных данных, и эти коэффициенты будут приблизительными.
2. Для многих химических реакций невозможно правильно подобрать коэффициенты на основе только материального баланса. В таких случаях необходимы дополнительные знания о химической сути процесса (методы электронного баланса как раз и учитывают химические особенности реакций).
3. Очень большие коэффициенты для некоторых «учебных» реакций могут не иметь реального химического смысла. Либо сама реакция неосуществима, либо она очень сложная и включает множество стадий. В последнем случае коэффициенты лишь приближённо отражают соотношение реагентов и продуктов и определяются не теоретически, а экспериментально.

75

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ НА КОСМИЧЕСКОМ КОРАБЛЕ

Конструкторы первых космических кораблей и подводных лодок столкнулись с проблемой: как поддерживать на судне или космической станции постоянный состав воздуха, т. е. как избавиться от избытка углекислого газа и возобновить запас кислорода? Решение было найдено изящное: надо превратить CO_2 в $O_2\uparrow$ Это можно сделать, например, с помощью надпероксида калия KO_2, который образуется при сгорании калия в кислороде. В реакции с CO_2 часть кислорода, содержащегося в KO_2, выделяется в свободном виде, а CO_2 связывается в карбонат калия: $KO_2+CO_2 \rightarrow K_2CO_3+O_2\uparrow$.
В космической экспедиции на счету каждый грамм груза. Чтобы рассчитать минимально необходимый запас надпероксида, нужно установить, в каком соотношении реагируют KO_2 и CO_2. Для этого используем метод электронного баланса.
Окислителем и одновременно восстановителем является кислород в составе надпероксида калия (степень окисления кислорода здесь -1/2). Такие реакции, в которых окислителем и восстановителем выступает один и тот же элемент называют *реакциями диспропорционирования.* Продукт реакции содержит два атома O^0, поэтому полуреакцию окисления лучше всего записать в виде: $2O^{-1/2}\rightarrow O_2$. Заряд левой части уравнения равен -1, заряд правой части 0. Теперь уравниваем заряды: $2O^{-1/2}-e\rightarrow O_2$.
Полуреакция восстановления: $2O^{-1/2}\rightarrow 2O^{-2}$. Для того чтобы из заряда -1 получить заряд-4, окислитель должен принять три электрона: $2O^{-1/2}+3e\rightarrow 2O^{-2}$.
Чтобы уравнять число отданных и принятых электронов, первое уравнение надо умножить на 3:



Складывая две полуреакции, получаем: $8O^{-1/2} \rightarrow 3O_2+2O^{-2}$. Учитывая расход восьми атомов кислорода, надо перед KO_2 поставить коэффициент 4: $4KO_2+CO_2\rightarrow K_2CO_3+3O_2$. Осталось уравнять число атомов K и C. Окончательное уравнение реакции: $4KO_2+2CO_2 = 2K_2CO_3+3O_2$.
С помощью этого уравнения можно вычислить, что для связывания 1 кг (0,51 $м^3$) углекислого газа — а именно столько выдыхает человек за сутки — расходуется 3,2 кгKO_2 и при этом выделяется 1,1 кг (0,77 $м^3$) кислорода.





Жёлтый порошок KO_2 при взаимодействии с углекислым газом превращается в белый порошок K_2CO_3

и определяют число электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем. Затем уравнения полуреакций умножают на такие коэффициенты, чтобы число отданных электронов было равно числу принятых. Наконец, полуреакции складывают и получают суммарное уравнение реакции.

Уравнения полуреакций можно составить по-разному. По одному из методов — *методу электронного баланса* — элемент-окислитель и элемент-восстановитель записывают в виде атомов с определённой степенью окисления, и число электронов находят как разность зарядов в левой и правой части полуреакции.

Однако метод электронного баланса не всегда имеет чёткий химический смысл, поскольку в нём часто
фигурируют несуществующие частицы вроде Mn^{+7} или N^{+5}. Кроме того, в органических соединениях определить степени окисления элементов часто бывает не легко.

Перечисленных недостатков лишён *метод электронно-ионного баланса,* где фигурируют только реальные частицы и реальные полуреакции (с помощью которых в определённых условиях можно получить электрический ток). Правда, этот метод применим только для реакций, протекающих в водном растворе или в расплаве.

В этом случае окислитель и восстановитель записывают в том виде, в котором они реально существуют в растворе: в виде ионов или отдельных молекул. Растворимые в воде электролиты записывают в виде ионов

(см. статью «Вещество и электричество»), а неэлектролиты, слабые электролиты и малорастворимые соединения — в молекулярном виде.

Если реакция протекает в кислой среде, для уравнивания можно использовать частицы H_2O и H^+, а если в щелочной — H_2O и OH^-. Заряды в обеих частях полуреакции уравнивают, прибавляя или вычитая электроны.

В ряде случаев можно вообще обойтись без электронов и использовать *метод материального баланса.* Для этого все коэффициенты в полном уравнении реакции обозначают переменными и составляют систему алгебраических уравнений (по одному для каждого элемента), решение которой и даёт искомые числа.

Какой из трёх балансов лучше? Всё зависит от конкретной ситуации. У каждого метода есть свои преимущества: один баланс проще (электронный), другой красивее и ближе к реальности (электронно-ионный),



третий иногда позволяет быстро получить нужный результат.

Если уравнение реакции составлено правильно, то, в принципе, нет разницы, каким методом найдены коэффициенты. Как говорится, победителей не судят.

ЕГО ВЕЛИЧЕСТВО РАСТВОР

«Corpora non agent nisi fluida» — «тела (вещества) не реагируют, если они не растворены». Так считали в древние времена алхимики, и в этом изречении есть значительная доля истины. Если, например, перемешать сухие бесцветные порошки нитрата свинца и иодида калия, никаких видимых изменений не произойдёт. Но стоит добавить к смеси немного воды, моментально появится ярко-жёлтая окраска — это образовался иодид свинца: $Pb(NO_3)_2+2KI=PbI_2+2KNO_3$. Реакция прошла лишь после того, как исходные вещества растворились в воде. Другой общеизвестный пример — «сухой лимонад», смесь бикарбоната натрия (питьевой соды), тонко растёртой лимонной кислоты, сахара и красителя. Как только порошок высыпают в стакан с водой, сразу идёт бурная реакция лимонной кислоты с содой: $C_6H_8O_7+2NaHCO_3=Na_2C_6H_6O_7+2H_2O+2CO_2$. Выделяющийся углекислый газ делает напиток газированным.

Можно привести ещё множество подобных примеров, подтверждающих справедливость старинного изречения. Подсчитано, что современные химики более 99 % всех реакций проводят именно в растворах. Недаром одной из основных задач алхимии считалось открытие алкагеста — «универсального растворителя», в котором



Всем, кто пьёт сладкий чай, известно, какой замечательной растворимостью в горячей воде обладает сахар.

растворялось бы любое вещество. Поиски алкагеста прекратились, когда люди наконец догадались, что такое вещество просто не в чем будет держать: ведь по определению оно должно растворять любую посуду. Правда, есть одно довольно распространённое вещество, которое могло бы, по крайней мере отчасти, претендовать на роль универсального растворителя. Это — обыкновенная вода. Растворимость некоторых веществ в воде удивительна. Общеизвестна прекрасная растворимость в ней сахара — почти полкило на 100 г кипятка. А рекорд принадлежит, вероятно, трихлориду сурьмы $SbCl_3$: в 100 г даже ледяной воды можно растворить 602 г твёрдого трихлорида, а при температуре 40 °С — 1368 г!

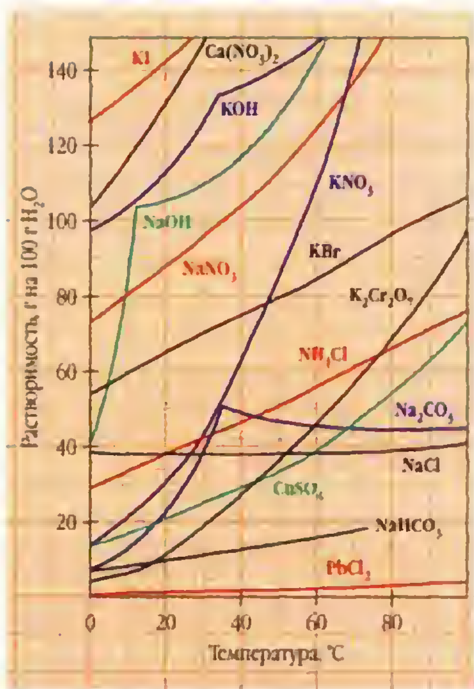
Химикам-аналитикам хорошо известно, что вода немного растворяет даже стекло. Если растирать в ступке порошок стекла с водой, то в присутствии индикатора — фенолфталеина — появится розовая окраска, а это признак щелочной среды. Следовательно, вода частично растворила стекло, и щёлочь попала в раствор (недаром химики называют этот процесс выщелачиванием стекла).

Вот почему так трудно получить абсолютно чистую воду, которая необходима для точного определения физических свойств этого вещества.

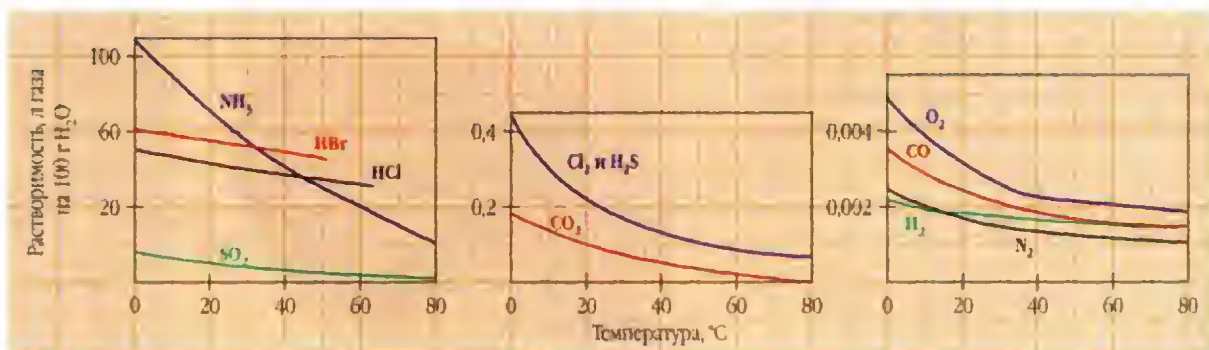
НАБЛЮДАЮ ХОЛОД И КИПЕНИЕ

Одно из самых удивительных свойств растворов можно наблюдать зимой на улице: когда слежавшийся снег и лёд посыпают солью, они начинают таять даже в сильный мороз! Происходит это потому, что раствор соли в воде замерзает при более низкой температуре, чем чистая вода. Обычная поваренная соль способна «растопить» лёд при температуре -21,2 °С, а хлорид кальция — при -55 °С

В 1788 г. английский физикохимик и военный врач Чарлз Благден (1748—1820) опубликовал «Опыты над способностью некоторых веществ понижать температуру замерзания воды». Учёный установил, что



Растворимость солей и щелочей в воде в зависимости от температуры.



Растворимость газов в воде при атмосферном давлении в зависимости от температуры.



понижение температуры замерзания $\Delta T_з$ раствора не зависит от химической природы растворённого вещества, а зависит только от его концентрации: $\Delta T_з = Kc$, где K — константа замерзания, характерная для данного растворителя, c — концентрация, выраженная в молях растворённого вещества в 1000 г

растворителя. Это соотношение выполняется не только для воды, но и для других растворителей, когда концентрация раствора не очень велика. Константа *K* показывает, на сколько градусов понизится температура замерзания, если в 1000 г растворителя внести 1 моль какого-либо вещества. Для воды эта константа равна 1,85 °С, для бензола — 5,1 °С, для циклогексана — 20 °С, для камфоры (в расплавленном состоянии) — 40 °С. Проведя точные исследования с различными растворителями, французский физик и химик Франсуа Мари Рауль (1830—1901) в 1885 г. предложил использовать значения $\Delta T_з$ для определения молекулярной массы различных веществ. Этот метод он назвал *криоскопией* (от *греч.* «криос» — «холод» и «скопео» — «смотрю», «наблюдаю»).

Метод криоскопии очень помог учёным в распознавании структуры новых соединений. Определив молекулярную массу путём криоскопии, химики могли с большей уверенностью судить о строении вещества. Недаром в лаборатории шведского физикохимика Сванте Августа Аррениуса
(1859—1927), в которой проводили тысячи криоскопических определений, бытовала шутка: «В Европе снова наступил ледниковый период...».

Понижение температуры плавления при образовании растворов находит разнообразное практическое применение. Для охлаждения в зимних условиях двигателей внутреннего сгорания вместо воды используются *антифризы* (от *греч.* «анти-» — «противо-» и *англ.* freeze — «замерзать»). Наиболее распространены антифризы на основе смесей воды и этилен-гликоля $OH—CH_2—CH_2—OH$ (он замерзает при -13,2 °С). С повышением концентрации этиленгликоля температура замерзания раствора постепенно понижается, достигая -49,3 °С при 60 % этиленгликоля (по массе).

Как известно, растворы не только замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель, но и кипят при более высокой. Формула, описывающая повышение температуры кипения $\Delta T_к$, точно такая же, только смысл констант другой: $\Delta T_к = Ec$, где величина *E* показывает, на сколько градусов повысится температура кипения раствора, если в 1000 г растворителя внести 1 моль вещества. Подобные измерения тоже позволяют определять молекулярные массы различных веществ. Этот метод называется *эбулиоскопией* (от *лат.* ebullire — «выкипать»). Он менее точен по сравнению с криоскопией, потому что эбулиоскопические константы *E*, как правило, бывают меньше криоскопических *K*. Так, для воды E=0,51 °С, для бензола — 2,5 °С, для циклогексана — 2,8 °С



Растворённые в океанской воде соли понижают температуру плавления льда.

РАСТВОР — ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ?

В популярных книгах по ботанике описывается такой эксперимент. В широкой части моркови нужно высверлить отверстие вдоль её оси, вставить туда стеклянную трубку с солёной водой, а потом погрузить морковь в дистиллированную воду. Спустя некоторое время можно заметить, что вода в трубке поднялась значительно выше уровня воды в сосуде. Выходит, морковь работает как насос, нагнетая воду в трубку. Явление это называется *осмосам (греч.* «осмос» — «толчок», «давление») и наблюдается всегда, когда два раствора различной концентрации (или раствор и чистый растворитель) разделены полупроницаемой перегородкой — мембраной. Полупроницаемой она называется потому, что молекулы растворителя через такую мембрану проходят, тогда как растворённое

соединение ею задерживается. В результате устанавливается направленный поток молекул растворителя из области, где раствор менее концентрированный (молекул растворителя больше), туда, где раствор более концентрированный (молекул растворителя меньше).
Впервые явление осмоса наблюдал французский естествоиспытатель аббат Жан Нолле (1700—1770). Он наполнил сосуд винным спиртом, закрыл его плотно мембраной (это был кусок мочевого пузыря свиньи) и погрузил в чан с водой. Вода проходила внутрь сосуда со спиртом и
создала в нём такое давление, что пузырь раздулся и лопнул. После Нолле проводилось много подобных экспериментов. Они интересовали главным образом биологов. В частности, было выяснено, что в моркови (и других растениях) мембранами служат стенки растительных клеток. Клеточный сок содержит различные растворённые питательные вещества, именно поэтому вода проникает снаружи в клетки и держит их «в тонусе». Если концентрация раствора вне клеток окажется значительно больше, чем внутри, вода будет двигаться в обратном направлении — из клеток наружу. Именно это происходит, когда ломтики лимона засыпают сахаром, а нашинкованную капусту пересыпают солью: и лимон, и капуста «пускают сок». Другой знакомый многим пример: если нырнуть в реке с открытыми глазами, в них проникает пресная вода и ощущается резь (внутри глаза концентрация солей выше, чем в речной воде). В солёной же морской воде осмос не возникает, поскольку концентрации солей в воде и в тканях человеческого глаза близки. Теперь понятно, почему вырезанный из картофеля кубик в пресной воде набухает, в малосолёной не изменяется, а в сильносолёной — съёживается. По той же причине пресноводные рыбы не могут жить в морской воде, а морские — в речной.
Направленный поток растворителя через мембрану наблюдается до тех пор, пока его не уравновесит какая-либо внешняя сила. Давление, создаваемое столбом воды в трубке или выгнутой мембраной, называется *осмотическим*. Это то дополнительное давление, которое надо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Осмотическое давление нетрудно измерить. Первые опыты такого рода проделал в 1826 г. французский биолог Анри Дютроше (1776—1847). Он же ввёл и сам термин, хотя и не знал истинной причины данного явления. Дютроше установил, что осмотическое давление пропорционально концентрации раствора.
Наиболее точные для XIX в. измерения в широком диапазоне давлений

КТО ТАКИЕ ОСМАТИКИ

Как-то один преподаватель рассказывал на лекции об известном английском учёном Джоне Дальтоне. Лектор, между прочим, упомянул и о том, что, будучи очень наблюдательным человеком, Дальтон впервые описал болезнь зрения, от которой сам страдал. Поэтому людей, плохо различающих некоторые цвета, называют дальтониками.
И вот студенту, из тех, кто присутствовал на этой лекции, в экзаменационном билете попадается вопрос «Осмотическое давление». «Осмос, — начал он, — был не только известным учёным, но и очень наблюдательным человеком. Он описал болезнь, от которой страдал. Сейчас таких людей называют осматиками». Бедный студент перепутал осмос с астмой.

ЯКОБ ХЕНДРИК ВАНТ-ГОФФ
(1852—1911)

10 декабря 1901 г. конвертный зал Стокгольмской филармонии был переполнен. В этот день шведский король впервые вручал Нобелевские премии по химии, физике, а также по физиологии и медицине. Премию № 1 по химии получил нидерландский учёный Якоб Хендрик Вант-Гофф — «за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах». Так было написано в его лауреатском дипломе. Эти исследования стали существенным вкладом в теорию растворов —

важнейшего раздела физической химии. Изучением растворов в конце XIX в. занимались многие выдающиеся химики, в частности Д. И. Менделеев. Поэтому справедливо было бы добавить в «формулу присуждения» Нобелевской премии Вант-Гоффу ещё четыре слова: «за разработку основ стереохимии».

В 1874 г. увидела свет его брошюра. Небольшая по объёму, она носила предлинное название — «Предложение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений». Суть дела заключалась в следующем: формулы строения органических соединений должны иметь не плоскостное, а пространственное изображение. Этот принцип и лёг в основу стереохимии (от *греч.* «стереос» — «пространственный») — учения о пространственном расположении атомов в молекулах.

Как установил Вант-Гофф, у атома углерода четыре его валентности направлены к вершинам правильного тетраэдра. Если в молекуле углеродный атом связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, тетраэдр становится асимметричным. Тетраэдрическая модель позволила наглядно представить пространственное строение многих органических соединений. Таким образом, химия «обрела третье измерение».

Вант-Гофф однажды сказал: «Я рассматриваю искусство размышлять как здоровое проявление фантазии... Учёному необходимо сначала вдохновение, а затем терпение». Эти качества и помогли ему представить «образ» тетраэдрического атома углерода.

Работу Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике» (1884 г.) академик Николай Николаевич Семёнов в предисловии к её русскому изданию 1936 г. назвал «одной из книг, которые как вехи отмечают путь развития человеческого знания». В ней учёный чётко сформулировал основные постулаты химической кинетики.

«Здоровое проявление фантазии» позволило Вант-Гоффу прийти к выводу: свойства газов, описываемые газовыми законами, проявляются и у разбавленных растворов. Поэтому осмотическое давление пропорционально концентрации при постоянной температуре (аналогия с законом Бойля) и пропорционально температуре, если постоянна концентрация (аналогия с законом Гей-Люссака). Закон осмотического давления Вант-Гоффа дал надёжный метод определения молекулярных масс растворённых веществ. Количественная теория растворов получила мощный импульс — в ней стал широко использоваться математический аппарат термодинамики.

(вплоть до нескольких атмосфер) провёл в 1877 г. немецкий химик и ботаник Вильгельм Пфеффер (1845— 1920). Мембранами в его опытах служили перепонки из бычьего пузыря или неглазурованные глиняные сосуды (глазурь на поверхности керамики делает её водонепроницаемой). Пфеффер смачивал сосуды водой, наполнял их растворами красной кровяной соли $K_3Fe(CN)_6$ и погружал в раствор медного купороса. При этом в порах сосуда образовывались полупроницаемые мембраны из нерастворимого соединения $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$.

Результаты Пфеффера использовал нидерландский химик Якоб Хендрик Вант-Гофф, который в 1887 г. вывел формулу зависимости осмотического давления от концентрации раствора. Она оказалась такой же, как и для давления идеального газа: $p=cRT$, где p — осмотическое давление, c — концентрация растворённого вещества, выраженная в молях на 1 л раствора, T — температура. Это означает, что осмотическое давление раствора численно равно давлению, которое производило бы то же число молекул растворённого вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при той же температуре объём, равный объёму раствора.

Итак, измерив осмотическое давление, можно рассчитать мольную концентрацию и, следовательно, определить молекулярную массу растворённого вещества. То есть явления осмоса дают химику ещё один путь определения молекулярной массы неизвестного вещества. Этот метод особенно удобен для биомолекул с высокой молекулярной массой, поскольку он высокочувствителен: осмотическое давление всего 0,1-процентного раствора сахара равно $7 \cdot 10^3$ Па (примерно 0,07 атм). Столб воды при таком давлении поднимется на 70 см.

МЕНДЕЛЕЕВ ПРОТИВ АРРЕНИУСА

Исследования криоскопических, эбулиоскопических и осмотических явлений дали химикам много ценной информации. Однако в ряде случаев получались странные результаты, которые не укладывались ни в какие теории. Выходило, например, что в разбавленных растворах поваренной соли число «молекул» вдвое больше, чем вычисленное по формуле $NaCl$, в растворах $CaCl_2$ — втрое больше и т. д. Можно было бы предположить, что указанные соединения при растворении в воде распадаются на несколько частей — как говорят химики, претерпевают *диссоциацию* (от *лат.* dissociatio — «разъединение», «разделение»). Такие явления известны: в частности, при нагревании хлорида аммония он возгоняется с одновременной диссоциацией на две молекулы: $NH_4Cl=NH_3+HCl$. Но распад при нагревании объяснить намного легче: энергия, необходимая для диссоциации, черпается за счёт тепловой энергии. А вот откуда берётся энергия, когда соль растворяется в воде при комнатной температуре, никто объяснить не мог. Температура раствора часто почти не меняется. Более того, при растворении некоторых солей в воде раствор сильно нагревается.

В 1887 г. Аррениус, исследуя электропроводность водных растворов, высказал предположение, что некоторые вещества в растворах находятся в виде заряженных частиц — ионов. Эта гипотеза объясняла, с одной стороны, почему растворы определённых веществ (электролитов) проводят ток, с другой — увеличение числа частиц в растворе. Измерения показали также, что полный распад на ионы происходит только в очень разбавленных растворах. В более концентрированных электролиты вели себя так, как будто они распадаются на ионы лишь частично.

Однако большинство учёных идею о диссоциации в растворах не приняли. Ведь в конце XIX в. ещё не было чёткого понимания, чем ионы отличаются от нейтральных атомов. Казалось невероятным, что, например, хлорид натрия в воде может существовать в виде отдельных ионов натрия и хлора: как известно, натрий бурно реагирует с водой, а раствор хлора имеет жёлто-зелёный цвет и ядовит. Неудивительно, что Аррениус, изложивший свои взгляды в диссертации, получил на неё плохие отзывы.

К числу самых непримиримых противников Аррениуса принадлежал Д. И. Менделеев, создавший «химическую» теорию растворов — в отличие от «физической» теории Аррениуса. Менделеев считал, что в растворах происходят, по сути, химические взаимодействия между растворённым веществом и растворителем, тогда как по теории Аррениуса водные растворы представляли собой механическую смесь ионов и воды. В 1889 г. Менделеев опубликовал в «Журнале Русского физико-химического общества» «Заметку о диссоциации растворённых веществ», в которой поставил под сомнение сам факт существования ионов в растворах электролитов. «Сохраняя всё то, что



Сванте Август Аррениус.

приобретено в отношении к пониманию растворов, — писал он, — мне кажется, можно оставить в стороне гипотезу об особом виде диссоциации — на ионы, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов». Хотя Менделеев, критикуя Аррениуса, во многом оказался не прав, в его рассуждениях всё же была доля истины: растворённые вещества действительно часто взаимодействуют с растворителем.

Спор между сторонниками и противниками Аррениуса продолжался не один год. И, как это часто бывает в науке, в ожесточённом споре между приверженцами физической и химической теории правы оказались обе стороны. Очень сильное химическое взаимодействие между ионами и молекулами растворителя даёт ту энергию, которая необходима для разрушения кристаллической решётки веществ-электролитов, например поваренной соли. В случае водных растворов эта энергия называется *энергией гидратации* («гидор» по-гречески «вода»), и она может достигать колоссальных значений. Так, энергия гидратации ионов Cl^- равна 352 кДж/моль, ионов Na^+ — 423 кДж/моль, ионов H^+ — 1109 кДж/моль, ионов Ca^{2+} — 1615 кДж/моль, а ионов Al^+ — 4800 кДж/моль. Для сравнения: чтобы разорвать связь между атомами в молекуле хлора, требуется «всего» 242 кДж/моль. Чтобы разъединить катионы и анионы в кристаллах электролитов, тоже требуется затратить немало энергии (она называется *энергией кристаллической решётки)* — 788 кДж/моль для NaCl, 1044 кДж/моль





Растворение нитрата аммония сопровождается заметным поглощением

тепла. Смоченный водой стаканчик с раствором примерзает к деревянной скамейке так прочно, что её можно оторвать от стола.

РАСТВОР — НЕ МЕХАНИЧЕСКАЯ СМЕСЬ!

То, что при образовании растворов молекулы растворителя и растворённого вещества не просто перемешиваются, можно продемонстрировать многими опытами. Например, раствор иода в бензине, CCl_4 и других так называемых инертных растворителях имеет фиолетовый цвет — точно такой же, как у паров иода. Раствор же в бензоле, спирте и ряде других растворителей — коричневого цвета (как иодная настойка), в водном растворе поливинилового спирта $[—CH_2—CH(OH)—]_n$ — ярко-синего (этот раствор применяют в медицине в качестве дезинфицирующего средства под названием «иодинол»). И вот что любопытно: реакционная способность иода в «разноцветных» растворах неодинакова. Так, в коричневых растворах иод намного активнее, чем в фиолетовых, например быстрее реагирует с медью. Это объясняется тем, что молекулы иода могут взаимодействовать с молекулами растворителя, образуя комплексы, в которых иод более активен.

Иод — далеко не единственное вещество, меняющее свою реакционную способность под влиянием растворителя. Так, растворы серы в сероуглероде CS_2, бензоле C_6H_6 и пиридине C_5H_5N с различной скоростью взаимодействуют с ртутью и серебром (в ходе реакции образуются сульфиды Ag_2S и HgS). То есть растворитель не просто инертная среда, позволяющая молекулам (и, как потом оказалось, ионам тоже) свободно двигаться и сталкиваться между собой: порой он может активно вмешиваться в ход химической реакции.

для LiF, 2240 кДж/моль для $CaCl_2$ и т. д. Если суммарная энергия гидратации катионов и анионов при образовании раствора больше энергии кристаллической решётки, то растворение будет сопровождаться нагреванием, а если меньше — охлаждением раствора. Именно поэтому при растворении в воде таких веществ, как LiCl, безводный $CaCl_2$, и многих других раствор нагревается, а при растворении KCl,



Растворы иода в воде, этаноле, бензоле и четырёххлористом углероде.

ЧТО ТАКОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ, ИЛИ КАК ПУТЕШЕСТВУЮТ ИОНЫ

В разбавленных растворах плохо растворимых солей устанавливается равновесие между твёрдым кристаллическим осадком и ионами в растворе: часть ионов из кристаллов непрерывно переходит в раствор, и такое же количество — из раствора в осадок. Если перемножить концентрации ионов в растворе, то получится постоянная (при данной температуре) величина, которая называется *произведением растворимости* и обозначается ПР; так, для $BaSO_4$ ПР = $[Ba^{2+}]•[SO^{2-}_4]$ (квадратные скобки означают, что берётся концентрация иона, выраженная в молях на литр раствора). В том случае, когда вещество образует в растворе несколько катионов и анионов, их концентрации возводятся в соответствующую степень; так, для PbI_2 ПР = $[Pb^{2+}]•[I^-]^2$.

Если резко уменьшить концентрацию катионов или анионов над осадком, то он начнёт растворяться, посылая в раствор новые и новые порции ионов, чтобы сохранить постоянство ПР. Есть разные способы, позволяющие уменьшить концентрацию ионов. Одни ионы можно превратить в

газообразные соединения, которые улетучатся из раствора, например: $CO^{2-}{}_3+2H^+=CO_2\uparrow+H_2O$ (именно поэтому малорастворимые карбонаты, в частности мел, легко растворяются в кислотах). Другие ионы могут быть связаны подходящим реагентом в малодиссоиированное соединение: OH- + $H^+=H_2O$ (поэтому растворяются в кислотах малорастворимые гидроксиды металлов). Теоретически любая соль будет растворена, если



Осадки хлорида, бромида и иодида серебра.

только найти вещество, которое снизит концентрацию в растворе хотя бы одного из её ионов.

Эти рассуждения можно проиллюстрировать эффектной цепочкой превращений, в которых участвуют ионы серебра. Выпишем значения ПР типичных нерастворимых соединений серебра и рассчитаем по ним концентрации ионов серебра в водном растворе над осадком:

Соединение серебра	ПР	$[Ag^+]$, моль/л
Ag_2CO_3	$8{,}2\cdot10^{-12}$	$2{,}54\cdot10^{-4}$
Ag_2CrO_4	$1{,}1\cdot10^{-12}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$
AgOH (Ag_2O)	$1{,}6\cdot10^{-8}$	$1{,}26\cdot10^{-4}$
AgCl	$1{,}8\cdot10^{-10}$	$1{,}34\cdot10^{-5}$
AgBr	$5{,}3\cdot10^{-13}$	$7{,}3\cdot10^{-7}$
AgI	$8{,}3\cdot10^{-17}$	$9{,}1\cdot10^{-9}$
Ag_2S	$6{,}3\cdot10^{-50}$	$5{,}0\cdot10^{-17}$

Уже первое вещество — Ag_2CO_3 в воде практически не растворяется. Но если добавить к бесцветному раствору над желтоватым осадком Ag_2CO_3 несколько капель раствора хромата калия K_2CrO_4 и перемешать смесь, осадок Ag_2CO_3 немедленно исчезнет и появится тёмно-красный осадок Ag_2CrO_4. Произошло это потому, что ионы Ag^+, находящиеся над осадком Ag_2CO_3, начали быстро связываться хромат-ионами в менее растворимое соединение. На смену им из осадка стали поступать новые ионы серебра, которые тут же «перехватывались» хромат-ионами. В конце концов все ионы серебра, входившие в состав карбоната, вошли в состав нового осадка — хромата серебра.

Аналогично хромат серебра легко превратить в менее растворимый тёмно-коричневый оксид серебра Ag_2O, затем — в ещё менее растворимый белый осадок AgCl. Если теперь к AgCl добавить немного раствора аммиака, осадок моментально растворится: ионы Ag^+ свяжутся с молекулами аммиака в прочный комплекс состава $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Однако в растворе ещё остаётся небольшое количество свободных ионов серебра, поэтому при добавлении бромида калия аммиачный комплекс начинает распадаться, выделяя новые

и новые порции ионов Ag^+, которые немедленно переходят в осадок AgBr. Чтобы он растворился, выбирают комплексообразователь посильнее. Им служит, например, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, анионы которого в растворе образуют более прочный, чем аммиак, комплекс состава $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Именно поэтому тиосульфат натрия используют в фотографии для растворения бромида серебра.

В присутствии тиосульфата в растворе осталось ещё меньше свободных ионов серебра, но их концентрация достаточна, чтобы при добавлении иодида калия достичь величины ПР для AgI; эта соль и выпадет в осадок жёлтого цвета. Настала очередь иодида. Растворить его ещё труднее, чем бромид, — уж очень мала концентрация Ag^+ в растворе над осадком. Но если к осадку добавить раствор сульфида натрия, он сразу почернеет: это образовался Ag_2S — наименее растворимая соль серебра.

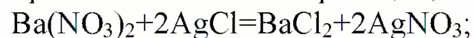
Серебро из сульфида можно перевести в раствор с помощью азотной кислоты: $3Ag_2S + 8HNO_3=6AgNO_3+2NO+3S+4H_2O$. Круг замкнулся: серебро снова находится в виде хорошо

растворимой соли — нитрата. Итак, путешествие ионов серебра из осадка в раствор и обратно закончилось. Вот карта его маршрута:

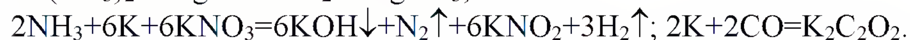
KNO_3, NH_4NO_3 и некоторых других — охлаждается. Охлаждение может быть таким сильным, что стакан, в котором готовят раствор, покрывается снаружи росой или даже примерзает к мокрой подставке.

НЕ ТОЛЬКО В ВОДЕ

Растворы могут быть не только водными. Удивительными свойствами обладают, например, растворы различных веществ в жидком аммиаке. Так, химические реакции с участием солей в жидком аммиаке часто протекают совсем иначе, нежели в воде, прежде всего потому, что растворимость одних и тех же веществ в воде и в жидком аммиаке может очень сильно различаться. Существенно меняются в жидком аммиаке и кислотно-основные свойства веществ. В результате в этом растворителе легко протекают такие реакции, которые немыслимы для водных растворов, например:



$Ba(NO_3)_2+2AgCl=BaCl_2+2AgNO_3$;



$2NH_3+6K+6KNO_3=6KOH\downarrow+N_2\uparrow+6KNO_2+3H_2\uparrow$; $2K+2CO=K_2C_2O_2$.

Последнее соединение содержит тройную ацетиленовую связь и имеет строение



$K^+O^-—C\equiv C—O^-K^+$.

Очень необычны растворы щелочных металлов в жидком аммиаке. Они имеют красивый синий цвет и хорошо проводят ток. Растворы с концентрацией более 3 моль/л иногда называют жидкими металлами: они обладают отчётливым металлическим блеском с золотисто-бронзовым отливом. Концентрированный раствор лития в жидком аммиаке — самая лёгкая при обычных условиях жидкость, её плотность при 20 °C равна всего 0,48 г/см^3.

Если смешать два расплавленных металла, то получившуюся жидкость тоже следует считать раствором. Как и для водных растворов, введение второго компонента понижает температуру плавления «растворителя». Это явление применяется в производстве легкоплавких припоев (материалов, нужных для паяния). Самый известный из них — сплав третник, содержащий 2/3 олова и 1/3 свинца.

«ШУБА» ДЛЯ ИОНОВ

Исследование тепловых эффектов при разбавлении серной кислоты дало поразительные результаты. Оказалось, чем сильнее разбавляется серная кислота, тем больше теплоты выделяется. Даже когда на 1 моль H_2SO_4 приходится 500 тыс. молей воды, гидратация ионов H^+ и SO^{2-}_4 ещё не заканчивается полностью. Дело в том, что вокруг каждого иона образуется многослойная сфера из огромного числа молекул воды — химики образно называют такой слой «гидратной шубой» иона. Молекулы первого слоя сильно притягиваются к центральному иону, молекулы второго слоя притягиваются к

молекулам первого слоя, но уже слабее, и т. д. Эта «шуба», которую ионы постоянно «таскают за собой» по раствору, не позволяет им перемещаться так же свободно, как молекулам газа. Именно наличием «шубы», а ещё сильным взаимным притяжением катионов и анионов в концентрированных растворах объясняются трудности при количественном описании электропроводности, степени диссоциации и других свойств растворов.

Чистое олово плавится при 232 °С, свинец — при 327 °С, а третник — при 177 °С. Сплав 80 % калия и 20% натрия плавится при 10 °С и применяется в качестве теплоносителя в атомных реакторах. Сплав ртути с таллием (8,5% Т1), замерзающий при температуре ниже -60 °С, прекрасно подходит для низкотемпературных термометров.

Однако так бывает далеко не всегда. Если разница атомных радиусов двух металлов невелика (меньше 15 %), а температуры плавления этих металлов различаются не более чем на 27 %, то при затвердевании жидкого сплава образуется так называемый твёрдый раствор, в котором атомы двух металлов, как и в жидкости, равномерно «перемешаны». Температура плавления твёрдого раствора — промежуточная между двумя металлами и зависит от их соотношения. Электропроводность твёрдого раствора двух металлов обычно бывает меньше, а твёрдость — больше, чем у каждого из компонентов в отдельности. Это используется, например, при изготовлении монет (твёрдые растворы меди с никелем и цинком), ювелирных изделий (твёрдые растворы золота с серебром, медью, палладием, платиной).



Каждый ион в водном растворе окружён плотной «гидратной шубой». Сильнее всего из неорганических ионов гидратируется H^+, образуя ионы H_3O^+, $H_5O^+_2$, $H_9O_4^+$ и т. д.

*Растворимости солей в воде и в жидком аммиаке сильно различаются. В 100 г жидкого NH_3 при 25 °С может быть растворено:

NH_4NO_3	389,6 г.
$NaNO_3$	97,6 г,
KNO_3	10,4 г,
NaCl	3,0 г,
NaI	161,9 г,
NaF	0,35 г.

ВЕЩЕСТВО И ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В конце XVIII в. итальянские учёные Луиджи Гальвани (1737—1798) и Алессандро Во'льта (1745—1827) создали первый химический источник тока. С этого открытия в истории цивилизации началась новая эра — эра электричества.

До работ Гальвани и Вольта электричество в лаборатории умели получать единственным способом — путём трения одного предмета о другой. Лучше других электризовались при трении кусочки янтаря. Янтарь по-гречески — «электрон»; это вещество и дало название электричеству. Появилась наука электростатика, были открыты новые законы, например закон Кулона.

Изучать с помощью статических зарядов действие электричества на различные вещества было практически невозможно, требовались постоянные источники тока.

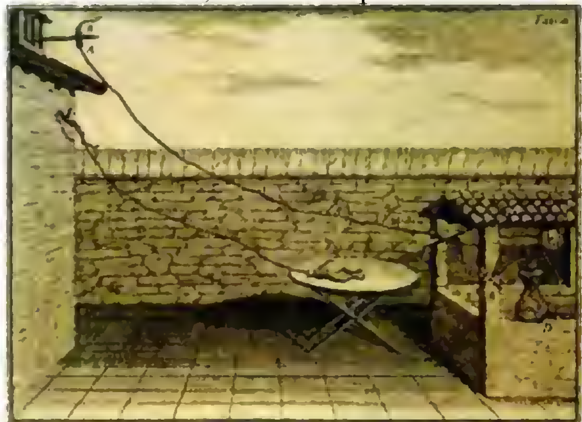
ЧТО ИМЕННО ОТКРЫЛ ЛУИДЖИ ГАЛЬВАНИ?

Физиолог Гальвани однажды, как обычно, препарировал лягушку и лапки с обнажёнными нервами оставил на своём лабораторном столе. На этом же столе стояла электрофорная машина — прибор для получения статического электричества. Один из ассистентов Гальвани случайно дотронулся кончиком стального скальпеля до нерва препарированной лапки, и её мышцы начали интенсивно сокращаться. Произошло это именно в тот момент, когда на электрофорной машине проскочила искра. Гальвани бросился повторять опыт. Много раз прикасался он к обнажённому нерву кончиком скальпеля, в то время как его ассистент вызывал разряд электрофорной машины. И каждый раз мышцы лягушки сокращались. Гальвани, по его словам, «зажёгся невероятным усердием и страстным желанием исследовать это явление и вынести на свет то, что было в нём сокрытого».

Явление, которое наблюдал и описал учёный, сходно с тем, что происходит, если слушать радиоприёмник во время грозы: электрический разряд (молния) порождает электромагнитные волны, в приёмнике они преобразуются в электрические сигналы, вызывающие треск. У Гальвани роль молнии выполнял разряд электрофорной машины, антенной служил скальпель, а регистрирующим прибором (очень чувствительным) — лапка лягушки. Сам он, конечно, ничего об этом не знал: опыты по передаче электромагнитных волн были проведены столетием позже.

Продолжая эксперименты, Гальвани натянул на балконе своего дома стальную проволоку, развесил на ней препарированных лягушек, а к их лапкам присоединил другую длинную проволоку, конец которой опустил в колодец с водой. При приближении грозы и, особенно, при вспышке молнии мышцы неоднократно сильно сокращались. Однако учёный вскоре догадался, что многие опыты нельзя объяснить только изменением «атмосферного электричества». Повторяя их уже в доме, Гальвани установил: мышечные сокращения лягушки возникают всегда, когда две металлические проволоки, воткнутые в мышцу, соприкасаются друг с другом.

Учёный понял, что он открыл новое явление, которое требовало



Опыт Л. Гальвани. Гравюра. 1791 г.

объяснения. Прежде всего следовало ответить на вопрос: почему при замыкании цепи из двух металлических проводков лапка сокращается, какой раздражитель вызывает сокращения? Гальвани дал правильный ответ: это происходит под действием электричества. Свой вывод он подтвердил простым и остроумным опытом: если между металлами вставить изолятор (стеклянную палочку, шёлковую нить), сокращений лапки не наблюдается. Но было неясно, что служит источником электричества. Как решил учёный, это была сама лапка лягушки. Любой организм, животная ткань, по теории Гальвани, вырабатывают электричество, а металлические проволочки играют роль обычных проводников. Теория «животного» электричества казалась очень логичной, ведь известно было, что электричество могут вырабатывать некоторые виды рыб — электрический угорь и электрический скат.

СОЗДАНИЕ ВОЛЬТОВОЙ БАТАРЕИ

Эстафету исследований принял у Гальвани его соотечественник — физик Вольта. Повторив опыты Гальвани, Вольта вначале полностью разделял теорию «животного» электричества. Однако позже он заметил: если прикоснуться с двух сторон к препарированной лапке лягушки концами проволоки из одного металла, то реакция мышц будет довольно слабой, а если в лапку воткнуть две соединённые между собой проволочки из разных металлов, сокращения усилятся. Это наблюдение не согласовывалось с теорией Гальвани. Вольта утвердился в мысли, что электричество возникает при контакте разнородных металлов. А лапка лягушки играет роль естественного индикатора электрического тока. Учёный показал, что индикатором может быть не только лягушачья лапка, но и... язык экспериментатора! Он клал на середину языка золотую или серебряную монету, а кончиком языка прикасался к оловянной или свинцовой пластинке. Как
только два металла приводили в контакт с помощью проволоки, сразу же во рту ощущался кислый вкус. Когда металлы на языке меняли местами, чувствовалась горечь, характерная для щелочей.

Существование «контактного» электричества навело Вольта на мысль о возможности создания на этом принципе источника тока. Поскольку электродвижущая сила (ЭДС) одной пары соединённых между собой пластинок из разных металлов была очень мала, Вольта сделал батарею из нескольких соединённых последовательно пар. Он установил, что ЭДС резко возрастает, если между разнородными металлами находится раствор какой-либо соли.

Назвав металлы *проводниками I рода,* а растворы солей — *проводниками II рода,* Вольта сформулировал следующий закон: система должна содержать, по крайней мере, два проводника I рода и разделяющий их проводник II рода. Новый источник тока он назвал *гальваническим,* в честь своего выдающегося предшественника.

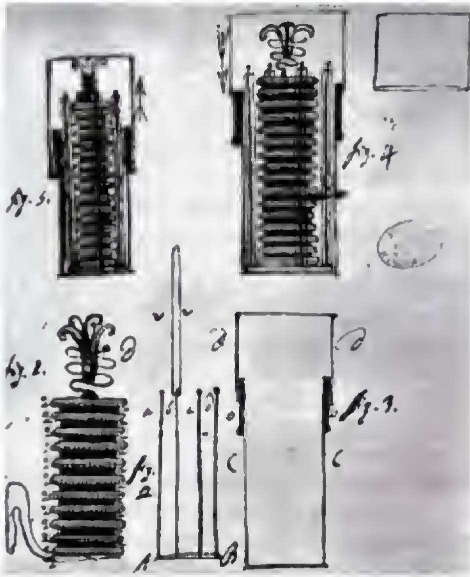
В первых вариантах гальванических элементов Вольта использовал в качестве одного из металлов медь или серебро, в качестве другого — олово или цинк, разделяющим материалом служили картон либо кожа, смоченные солёной водой. А первая батарея Вольта, названная им «короной из чашек», представляла собой несколько установленных по кругу чашек с тёплым раствором соли, в которых находилось по две пластинки — медная и цинковая. Медная пластинка из каждой чашки соединялась с цинковой пластинкой соседней чашки. Лишь крайние медная и цинковая пластинки оставались незамкнутыми, они-то и были выводами батареи (позже эти выводы стали называть полюсами).

В 1799 г. учёный построил вольтов столб, который состоял из кружков серебра, меди и картона, пропитанного раствором калиевой щёлочи. Затем Вольта заменил серебряные



Алессандро Вольта.

*ЭДС — напряжение источника тока в отсутствие внешней нагрузки.



Вольтов столб. Чертёж из рукописи А. Вольта.

кружки цинковыми, а картон — сукном. В результате получилась удобная компактная батарея.

Вольта обнаружил, что при сочетании меди и цинка получаются «сильные» элементы, а из меди и серебра —
«слабые». Исследовав многие проводники, он расположил их в ряд, известный впоследствии как ряд Вольта (сейчас его называют *рядом напряжений).* Чем дальше отстоят друг от друга металлы в этом ряду, тем сильнее будет разряд собранного из них источника тока. Так впервые была показана связь между химической природой вещества и электричеством.

ВОЛЬТОВ СТОЛБ — ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ?

Вольта считал, что причиной возникновения электричества в гальваническом элементе является контакт двух разнородных металлов, а в них самих никаких изменений не происходит. Ясно, что в этом случае элемент должен работать вечно. Правда, на практике вечного элемента никогда не получалось, любой из них рано или поздно прекращал работу.

Другие исследователи заметили, что в работающем гальваническом

«ОГРОМНАЯ НАИПАЧЕ БАТАРЕЯ»

Изобретение Вольта быстро привлекло внимание учёных ещё и потому, что позволяло проводить длительные разнообразные опыты, в том числе и химические. Раньше, когда единственным источником тока служила электрофорная машина, заряжавшая простейшие накопители электричества — лейденские банки, многие эксперименты были невозможны. Восторженные отзывы об открытии Вольта шли потоком. Вот, например, слова его биографа французского физика Доминика Франсуа Араго (1786—1853): «Столб, составленный из кружков медного, цинкового и влажного суконного. Чего ожидать априори от такой комбинации? Но это собрание, странное и, по-видимому, бездействующее, этот столб из разнородных металлов, разделённых небольшим количеством жидкости, составляет снаряд, чуднее которого никогда не изобретал человек, не исключая даже телескопа и паровой машины».

Во многих лабораториях началось настоящее заочное состязание физиков — кто построит самую мощную гальваническую батарею? Первыми об открытии Вольта узнали в Англии: в письме президенту Лондонского королевского общества Джозефу Бэнксу (1743—1820) от 20 марта 1820 г. изобретатель описал различные конструкции гальванических элементов. Бэнкс ознакомил с этим посланием своих коллег, и уже в конце апреля того же года Энтони Карлейль (1 768—1 840) изготовил вольтов столб из 17 последовательно соединённых цинковых кружков и монет в полкроны (тогда их чеканили массой 14,1 г из серебра 925-й пробы). Затем число элементов батареи было увеличено до 36. В первых же опытах наблюдалось разложение воды с образованием газов.

Знаменитый английский физик Гемфри Дэви сначала проводил опыты с батареей, подаренной ему самим Вольта, но затем стал изготовлять всё более мощные собственные конструкции из медных и цинковых пластинок, разделённых водным раствором аммиака. Если первая его батарея состояла из 60 таких элементов, то выполненная несколько лет спустя — уже из 1000.

Ещё более грандиозную батарею построил задолго до Дэви русский физик-самоучка Василий Владимирович Петров (1761—1834). Профессор Петербургской медико-хирургической академии, он оборудовал здесь богатый по тем временам физический кабинет, для которого приобрёл коллекцию физических приборов. В 1802 г. Петров создал гальваническую батарею, состоящую из 4200 медных и цинковых пластин.

Между металлическими кружками диаметром около 4 см прокладывались картонные, пропитанные раствором хлорида аммония. «Столб Петрова», в отличие от вольтова, располагался го-

элементе протекают химические процессы. В частности, поверхность цинка в соляном растворе при работе вольтова столба подвергается коррозии. Впоследствии было доказано, что именно химические реакции на границе проводников I и II рода, т. е. электродов и растворов, и являются источником возникновения электрической энергии. Эти процессы можно представить уравнениями: $M \rightarrow M^{+} + e$ или $M \rightarrow M^{2+} + 2e$.

Таким образом, гальванический элемент — это устройство, в котором химическая энергия превращается в электрическую, а закон сохранения энергии выполняется и в этом случае: после завершения химических реакций ток прекращается.

Сразу же после создания химического источника электрической энергии возникла и стала бурно развиваться новая наука — электрохимия. В лабораториях разных стран учёные собирали гальванические батареи, пропускали ток через растворы различных веществ и с интересом наблюдали, что при этом происходит. На этом пути было сделано множество важных экспериментальных открытий: установлено, например, что на проводниках, через которые ток вводится в обычную речную воду, выделяются водород и кислород, водные растворы солей щелочных металлов разлагаются с выделением водорода и образованием щелочей на одном полюсе и выделением кислорода и образованием кислот — на другом.

Пожалуй, самым замечательным результатом электрохимических работ того времени было проведённое английским химиком Гемфри Дэви разложение щелочей и получение из их расплавов новых элементов — калия и натрия. До этого никому и никаким способом не удавалось разложить на элементы гидроксиды калия и натрия. Позже Дэви получил электролизом барий, кальций, стронций, магний и бор. Кстати, открытие натрия стоило ему очень дорого: образовавшийся при электролизе



Гемфри Дэви.

ризонтально в сухих узких деревянных ящичках. Батарея состояла из трёхметровых рядов, соединённых последовательно медными скобками. Теоретически подобное устройство из 2100 мелно-цинковых пар может давать напряжение до 2500 вольт (В). Обслуживание батареи было очень трудоёмким. В ходе опытов пластины окислялись, и их приходилось регулярно чистить, естественно вручную. За час один работник мог осилить только 40 пластин, а на то, чтобы привести батарею в готовность к следующим опытам, у него ушло бы не меньше двух недель.

Тем не менее, используя свою гигантскую батарею, Петров провёл множество экспериментов: он разлагал током различные вещества, в том числе органические, а также оксиды металлов — ртути, свинца и олова. В 1803 г. учёный впервые в мире получил электрическую дугу и нашёл ей практическое применение — плавил металлы, ярко освещал большие помещения. «Если на стеклянную плитку или на скамеечку со стеклянными ножками, — писал Петров, — будут положены два или три древесных угля... и если потом металлическими изолированными направлятелями (directores), сообщёнными с обоими полюсами огромной батареи, приближать оные один к другому на расстояние от одной до трёх линий (линия — старинная мера длины, равная 0,1 дюйма, т. е. 2,54 мм; отсюда, кстати, название знаменитой трёхлинейной винтовки калибра 7,62 мм. — *Прим. ред.),* то является между ними весьма яркий белого цвета свет или пламя, от которого оные угли скорее или медлительнее загораются, и от которого тёмный покой довольно ясно освещён быть может».

Работы Петрова поставили его в один ряд с выдающимися учёными начала XIX в. В 1803 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1809 г. — академиком Петербургской академии наук. Современники отмечали замечательный преподавательский дар физика. Однако руководство Медико-хирургической академии явно недооценивало учёного (возможно, тут сказалось его «низкое» происхождение — Петров родился в семье священника в Белгородской губернии). В 1827 г. его отстранили от руководства физическим кабинетом. Труды Петрова, опубликованные только на русском языке, оставались неизвестными за границей. Так, многие физики считали, что первым электрическую дугу получил Дэви, и даже в отечественных учебниках физики она называлась вольтовой.

Ещё долгое время физики состязались в том, кто построит самую мощную батарею. «Рекорд» по числу соединённых между собой гальванических элементов принадлежит, вероятно, англичанину

Дж. Зингеру, который в 1813 г. описал батарею, состоящую из 20 тыс. серебряно-цинковых пар. Однако из-за очень большого внутреннего сопротивления она не могла давать даже ток, способный разложить воду.

89

ЭЛЕКТРОЛИЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Электролиз широко используют в промышленности для синтеза разнообразных продуктов. Регулируя температуру и силу тока, можно сравнительно просто управлять скоростью и направлением этого процесса. Электролизом водных растворов в огромных количествах получают водород и кислород, хлор и его диоксид, гидроксид натрия, хлораты (соли хлорноватой кислоты $HClO_3$) и перхлораты (соли хлорной кислоты $HClO_4$), такие металлы, как медь, свинец, олово, кобальт, никель и др. Электролитическим методом наносят декоративные и защитные покрытия из драгоценных металлов, никеля, хрома (гальванические покрытия). Электролиз расплавов даёт щелочные и шёлочно-земельные металлы, алюминий, магний и др. В органической химии различные соединения получают восстановлением на катоде или окислением на аноде; при этом часто используют неводные растворители.

Механизм многих процессов электролиза водных растворов может быть довольно сложным. Внешний источник напряжения как бы перекачивает электроны от анода к катоду, поэтому на катоде происходят реакции присоединения электронов (восстановление), а на аноде — реакции отдачи электронов (окисление). Если на электродах не будут идти окислительно-восстановительные реакции, ток через раствор вообще не пойдёт. Ведь именно в ходе электродных реакций электроны переходят с катода в раствор, а из раствора — на анод, замыкая таким образом электрическую цепь. В растворе же ток переносится не электронами, а ионами.

При электролизе водных растворов солей металлов их ионы могут восстанавливаться и давать свободные металлы. Поскольку на электроды можно подавать большое напряжение, катод по праву считается самым сильным восстановителем, а анод — самым сильным окислителем. Не все металлы можно таким образом выделить из раствора. Наиболее активные из них реагируют с водой и в её растворе образоваться

не могут. Но кроме ионов металлов на катоде способны восстанавливаться и молекулы воды: $2H_2O+2e=H_2+2OH^-$. По способности к восстановлению молекулы воды занимают место примерно между ионами Al^{3+} и Zn^{2+}. Поэтому при электролизе солей активных металлов (от лития до алюминия включительно) вместо металлов на катоде выделяется только водород.

Катионы от Mn^{2+} до Pb^{2+} могут восстанавливаться с выделением металла. Но если их концентрация в растворе мала, то одновременно с металлом в большей или меньшей степени на катоде выделяется и водород.

Катионы, стоящие в ряду напряжений после водорода, легко выделяются при электролизе, а вода при этом не восстанавливается. Если в растворе присутствуют соли разных металлов, то при равной их концентрации прежде всего будут восстанавливаться ионы, стоящие правее в указанном ряду.

Если в растворе есть свободная кислота, где велика концентрация ионов H^+, восстанавливаться будут именно они. Но в нейтральных растворах концентрация ионов H^+ настолько мала (примерно 10^{-7} моль/л), что скорость их восстановления значительно меньше, чем восстановления молекул воды.

Некоторые процессы катодного восстановления весьма необычны. Вот лишь два примера. При электролизе холодного водного раствора хлорида аммония с ртутным катодом образуется амальгама аммония —твёрдое вещество, устойчивое только при низких температурах. При комнатной температуре оно приобретает консистенцию пасты и постепенно разлагается: $2NH_4Hg_x=2xHg+2NH_3+H_2$. Так что амальгамы, т. е. сплавы с ртутью, могут давать не только металлы. Оказывается, аммоний тоже на это способен. Раньше полагали, что в амальгаме аммония действительно есть незаряженные группы NH_4, похожие по свойствам на свободные атомы щелочных

металлов. Потом выяснилось, что в амальгаме всё-таки присутствуют обычные ионы аммония NH^+_4 они легко встраиваются между атомами ртути, так как радиусы атомов ртути и ионов NH^+_4 близки. А чтобы в
целом амальгама была электрически нейтральной, положительные заряды ионов аммония в ней компенсируются свободными электронами, которые ртутный электрод приобретает в процессе электролиза.

Второй пример — образование так называемой взрывчатой сурьмы при электролизе раствора $SbCl_3$. На катоде осаждается серебристо-белое вещество с металлическим блеском; его плотность (примерно 5,8 г/см^3) меньше, чем у обычной сурьмы (6,65 г/см^3). При трении или ударе эта модификация сурьмы взрывается, превращаясь в порошок обычной сурьмы.

Более сложны и весьма разнообразны процессы, протекающие в ходе электролиза водных растворов на аноде. Обычно не окисляются на аноде анионы кислородсодержащих кислот: SO^{2-}_4, NO^-_3, PO^{3-}_4, CO^{2-}_3. Вместо них окислению подвергаются молекулы воды с выделением кислорода: $2H_2O-4e=O_2+4H^+$. В нейтральных растворах этот процесс идёт со значительно большей скоростью, чем окисление гидроксид-анионов: $4OH^- -4e=O_2+2H_2O$. Последняя реакция преобладает только при высоких концентрациях ионов OH^-, т. е. при электролизе растворов щелочей. Некоторые анионы, например SO^{2-}_3, легко окисляются на аноде до сульфат-анионов. При очень высокой концентрации в растворе (более 500 г/л) возможно анодное окисление и сульфат-ионов: $2SO^{2-}_4-2e=S_2O^{2-}_8$. На этой реакции основано промышленное получение пероксодисерной (надсерной) кислоты $H_2S_2O_8$ электролизом крепких растворов серной кислоты. С помощью надсерной кислоты и её солей вырабатывают пероксид водорода. Аналогично электролизом тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ (буры) получают пероксидное соединение бора — пероксоборат натрия NaH_2BO_4. Его применяют как отбеливатель, добавляют в моющие и дезинфицирующие средства.

Анионы галогеноводородных кислот (кроме F^-) в водных растворах легко окисляются на аноде, образуя соответствующие галогены. Они могут выделяться в свободном состоянии, а также реагировать с другими веществами, осо-

бенно если раствор перемешивать. Например, при электролизе водного раствора поваренной соли с пористой диафрагмой между катодом и анодом, препятствующей перемешиванию, на катоде протекает процесс $2H_2O+2e=H_2+2OH^-$, а на аноде $2Cl^- -2e = Cl_2$. Так получают хлор (а заодно и водород). Если же не отделять катодное пространство от анодного, раствор будет перемешиваться, а хлор — реагировать с щёлочью, которая накапливается около катода. Тогда в результате электролиза поваренной соли при 0 °C получим гипохлорит натрия $NaOCl$, а при повышенной температуре — хлорат натрия $NaClO_3$.

До сих пор рассматривались реакции, протекающие с так называемыми инертными электродами (графит, титан, платина и т. п.). Особый случай представляют при электролизе процессы на химически активных (растворимых) анодах, когда вместо окисления растворённого вещества может идти окисление самого анода, например $Cu-2e=Cu^{2+}$. При электролизе таких солей, как Na_2SO_4, реакция идёт значительно быстрее, чем окисление молекул воды, и кислород на аноде не выделяется.

Значительный практический интерес представляет электролиз растворов солей меди (в частности, $CuSO_4$) с медными электродами. В этом случае на аноде окисляются и переходят в раствор в виде ионов атомы меди, а на катоде те же ионы восстанавливаются и в виде металла осаждаются на электроде. Такая «перегонка» меди с анода на катод отнюдь не бессмысленна. Часто выплавляемая из руд медь содержит примеси. Если из этой мели сделать аноды и «перегнать» их электрохимически (через раствор $CuSO_4$) на катод, то произойдёт очистка металла (так называемое электролитическое рафинирование). Высокочистая медь необходима во многих случаях, например для изготовления проводов. Одновременно используются и не перешедшие из анода в раствор примеси — так

называемый анодный шлам. Он нередко бывает обогащён драгоценными металлами (в том числе и золотом), и их выделение может, по крайней мере частично, окупить затраты на рафинирование меди. В промышленности применяют и другие растворимые аноды. Так, анодным растворением сплава железа и марганца можно получить перманганат калия.

металлический натрий в виде мелких шариков поднимался на поверхность расплава; здесь он воспламенился, и произошёл взрыв. Осколки стекла попали учёному в глаза. Несмотря на то что на один глаз Дэви ослеп, его энтузиазм и преданность науке не уменьшились, и он сделал ещё много открытий.

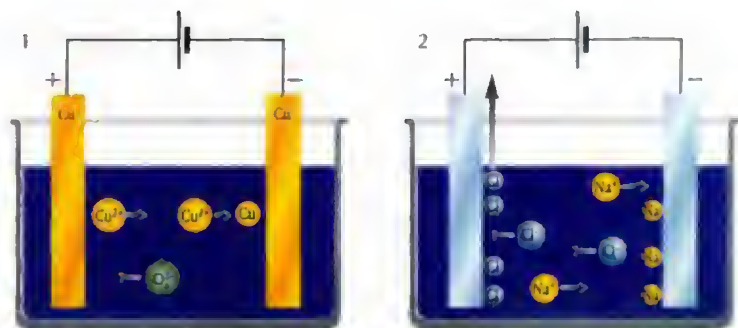
Таковы были практические результаты электрохимии. Хуже обстояло дело с теорией, с толкованием полученных результатов.

СЕКРЕТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Что происходит в растворе при прохождении электрического тока? Как связано электричество с веществом? Почему при электрохимическом разложении воды водород и кислород выделяются на разных полюсах?

Многие из этих вопросов суждено было решить великому английскому физику и химику Майклу Фарадею. Он прежде всего выяснил, имеет ли электричество, полученное от разных источников, одну и ту же природу. Учёный установил, что электричество, возникающее при трении веществ (например, в электрофорной машине), а также полученное в гальванической батарее, магнитоэлектричество, «животное» электричество (например, от электрического ската), термоэлектричество тождественны по своей природе и различаются лишь количественно — мощностью и напряжением.

Фарадей придумал для новой науки исключительно удачные термины. Согласно Фарадею, процессы элек-



1 — электролиз раствора $CuSO_4$

с медными электродами. На катоде происходит выделение меди, а материал анода растворяется.

2 — электролиз расплава NaCl.

На катоде выделяется натрий, а на аноде — хлор.

МАЙКЛ ФАРАДЕЙ
(1791—1867)



Он не оканчивал университетов, этот гениальный самоучка. Подростком, работая в переплётной мастерской, приводил в порядок растрёпанные фолианты. Среди них попадались книги по химии и физике. Читая их, Майкл Фарадей приобрёл первые познания в этих науках. Он стал посещать публичные лекции Гемфри Дэви. Тот обратил внимание на пытливого юношу и в 1813 г. взял его в свою лабораторию ассистентом. Ученик оказался из тех, которым суждено было превзойти учителя. Уже в 1825 г. он сменил Дэви на посту директора лаборатории, а годом раньше стал членом Лондонского королевского общества.

Фарадей вошёл в историю как один из величайших учёных XIX в. «Никогда со времён Галилея свет не видел столь поразительных и разнообразных открытий, вышедших из одной головы, и едва ли скоро увидит другого Фарадея», — говорил известный русский физик Александр Григорьевич Столетов.

Первый период его творчества был в основном связан с химией. Впечатляюще выглядит перечень достигнутых результатов. Усовершенствовав способ сжижения газов, Фарадей получил в жидком состоянии хлор, сероводород, диоксид углерода, аммиак и диоксид азота. В 1825 г. из отходов светильного газа выделил бензол и изучил его важнейшие свойства. Одним из первых исследовал каталитические реакции, безуспешно пытаясь синтезировать аммиак из азота и водорода.

В 1833—1834 гг. он сформулировал законы электролиза, которые легли в основу новой химической дисциплины — количественной электрохимии. Важнейшие электрохимические термины — электролиз, электролиты, электроды (катод и анод), ионы (катионы и анионы) — были введены Фарадеем.

Экспериментальное мастерство и интуиция учёного поразительны. Он не конструировал сложных приборов. Как заметил немецкий естествоиспытатель Герман Гельмгольц: «Немного проволоки и несколько старых кусков дерева и железа дают ему возможность сделать величайшие открытия».

В середине 20-х гг. XIX в. Фарадей всерьёз заинтересовался взаимосвязью между электричеством и магнетизмом. Он вступил на стезю физических исследований — и здесь ему предстояло совершить подлинную революцию.

29 августа 1831 г. Фарадей открыл явление электромагнитной индукции и с этого времени постоянно докладывал результаты своей работы Лондонскому королевскому обществу. Впоследствии эти материалы составили три объёмистых тома «Экспериментальных исследований по электричеству».

Учёный сформулировал понятие об электрических и магнитных силовых линиях, предложил термин «магнитное поле», т. е., по существу, впервые ввёл в науку понятие поля. По словам Альберта

Эйнштейна, нужно было обладать «могучим даром научного предвидения, чтобы распознать, что в описаниях электрических явлений
не заряды и частицы описывают суть явлений, а скорее пространство между зарядами и частицами».
Кроме того, он открыл парамагнетизм и диамагнетизм, обнаружил вращение плоскости поляризации в магнитном поле, ввёл понятие диэлектрической проницаемости, изобрёл вольтметр и трансформатор. Его идеи способствовали созданию электродвигателя и динамо-машины.
Словом, Фарадей-физик обогатил человеческое знание в большей степени, чем химик. Но ведь современная теоретическая и экспериментальная химия во многом развивались на основе тех представлений, которые ввёл в науку Майкл Фарадей.

трохимического разложения — *электролиза* — протекают на *электродах* (от *греч.* «электрон» и «ходос» — «дорога», «путь»), В растворе электричество переносится *ионами* (от *греч.* «ион» — «идущий»): ионы, несущие положительный заряд *(катионы),* перемещаются к отрицательно заряженному электроду — *катоду* (от *греч.* «катод» — «путь вниз»), а ионы, несущие отрицательный заряд *(анионы),* направляются к положительно
заряженному электроду — *аноду* (от *греч.* «анод» — «путь вверх»).
Пользуясь терминологией Фарадея, процесс электролиза расплава поваренной соли NaCl можно представить так Находящиеся в расплаве ионы Na^+ и Cl^- перемещаются, соответственно, к аноду и катоду. На аноде ионы Cl^- отдают свои электроны и переходят в газообразный хлор. На катоде ионы Na^+ получают электроны и превращаются в металлический натрий.

Основной заслугой Фарадея, обессмертившей его имя, было установление связи между количеством пропущенного электричества и количеством выделившегося вещества. Учёный доказал, что при электролизе воды объёмы образовавшихся газов — водорода и кислорода — прямо пропорциональны количеству пропущенного электричества и не зависят ни от напряжения, ни от расположения электродов в ванне и их размера, ни от состава раствора (если, конечно, разлагается вода, а не растворённое в ней вещество). Фарадей отметил, что эта зависимость соблюдается столь строго и точно, что по объёму выделившегося газа можно судить о количестве пропущенного электричества. Понимая, насколько важна обнаруженная им зависимость, Фарадей проверил её универсальность и убедился, что она сохраняется и при выделении галогенов. Поэтому свой вывод учёный распространил на все случаи электролиза.
Затем Фарадей поставил следующий важный вопрос: в каком соотношении выделяются разные вещества при пропускании одного и того же количества электричества? Учёный ответил на него с большим экспериментальным изяществом. Он соединил последовательно несколько ванн с разными разлагающимися веществами (растворами иодида калия, соляной и серной кислот, расплавленными иодидом и хлоридом свинца), некоторое время пропускал через них ток и затем определил массовое соотношение выделившихся веществ. Результат получился удивительный, заранее непредсказуемый: массы выделившихся водорода, кислорода, хлора, иода и свинца относились как 1:8: 36 : 125: 104, т. е. так же, как и их атомные массы, делённые на число валентных электронов. Исходя из этого, Фарадей сформулировал основной закон электролиза:
Количество выделившегося при электролизе вещества пропорционально количеству пропущенного электричества и атомной массе с учётом валентности.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЧЁТЧИК

В наши дни количество израсходованной электроэнергии измеряет всем знакомый счётчик. Чем больше электричества пройдёт через него, тем больше оборотов сделает диск и тем значительнее показания счётчика. Современный прибор, как правило, отградуирован в киловатт-часах (кВт•ч). Однако первый электросчётчик, который придумал в 80-х гг. XIX в. знаменитый американский

изобретатель Томас Алва Эдисон (1847— 1931), был совсем другим. В нём применялся принцип электролиза. В те времена использовался постоянный ток напряжением 110 В. На ввод каждого потребителя своей электрической компании Эдисон поместил эбонитовую коробочку, в которой находились две цинковые пластинки, погружённые в водный раствор сульфата цинка. При пропускании тока цинк постепенно переносился с анода на катод, в результате чего массы пластинок менялись. ещё Фарадей в 1833—1834 гг. установил, что при прохождении через раствор соли цинка 96 500 Кл электричества (это число называется постоянной Фарадея, её точное значение 96 484,6 Кл/моль) на катоде выделяется 32,7 г металлического цинка, т. е. ровно 0,5 моль, поскольку Zn^{2+} — двухзарядный ион. Поэтому по изменению массы пластинок определяли, много ли электроэнергии истратил потребитель.

Пропускать весь ток через электрохимическую ячейку было невыгодно: она сильно нагревалась бы, а цинковый анод быстро израсходовался. Поэтому Эдисон параллельно каждой ячейке присоединил шунт — пластинку из нейзильбера (сплав меди, никеля и цинка) шириной около 6 см и толщиной 0,25 мм: через шунт проходило 99 % всего электричества, а через ячейку — только 1 %. ещё одна проблема состояла в том, что при повышении температуры воздуха электропроводность раствора в ячейке повышается. Это выгодно компании (счётчик покажет больший расход электроэнергии, чем на самом деле), но не потребителю. Изобретательный Эдисон решил проблему просто: к каждой электрохимической ячейке он подсоединил катушку из медной проволоки с точно рассчитанным сопротивлением. В отличие от раствора в ячейке, сопротивление меди с повышением температуры увеличивается. Таким образом, изменение температурного режима действует на электропроводность раствора и катушки «в разные стороны»; в результате общее сопротивление счётчика остаётся постоянным как при повышении, так и при понижении температуры. Наконец, чтобы в очень холодную погоду счётчик не утратил своих качеств, специальное устройство включало небольшую лампочку, подогревающую ячейку.

Раз в месяц электрик обходил потребителей, вставлял заранее взвешенные новые катодные пластинки, а отработанные относил на центральную станцию. Там их промывали, сушили и взвешивали, после чего выписывали счёт за использованную электроэнергию, как это было тогда принято — по числу израсходованных ампер-часов (1 А•ч составляет 3600 А • с, или 3600 Кл).

В 1888 г. у электрической компании «Бостон Эдисон» имелось 800 таких счётчиков электроэнергии. Их обслуживали два электрика и три «мальчика на побегушках». Сравнение количества электричества, выработанного центральной станцией, с суммой показаний всех электрохимических счётчиков потребителей давало расхождение не более 3 %. Такая точность вполне устраивала владельцев компании.



Лаборатория М. Фарадея. Гравюра. XIX в.

Значение этого закона, совершенно чётко связывающего электричество с химическими свойствами веществ, трудно переоценить. Известный английский электрохимик, сконструировавший один из первых гальванических элементов длительного действия, Джон Фредерик Даниэль (1790—1845) в 1836 г. писал Фарадею: «Ваши открытия в области электрохимии представляют собой одну из самых больших революций в химии и открывают эру новых исследований».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Алессандро Вольта опытным путём установил ряд напряжений металлов: Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au. Сила гальванического элемента оказывалась тем больше, чем дальше отстояли друг от друга члены ряда. Однако причина этого в те годы была неизвестна. Правда, ещё в 1797 г. немецкий учёный Иоганн Вильгельм Риттер (1776—1810), прославившийся открытием ультрафиолетовых лучей, предсказал, что в ряду напряжений металлы должны стоять в порядке уменьшения их способности соединяться с кислородом. В случае цинка и золота этот вывод не вызывал сомнений; что же касается других металлов, то надо отметить, что их чистота была не очень высока.

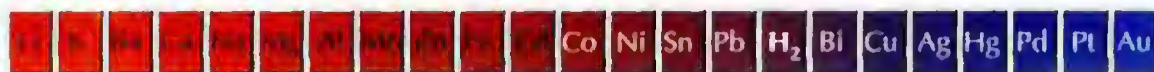
В 1853 г. русский учёный, один из основоположников физической химии Николай Николаевич Бекетов (1827—1911) сделал в Париже сообщение на тему «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими» (спустя шесть лет эта работа была напечатана в Харькове на русском языке). Здесь Бекетов обобщил исследования относительно способности одних металлов вытеснять другие из растворов их солей. Самый известный пример такой реакции — вытеснение ионов меди железом — ещё в Средние века использовали шарлатаны, публично демонстрировавшие «превращение» железного гвоздя в красное «золото». Давно знали и о вытеснении свинца цинком и кадмием, вытеснении железа цинком и т. д. Так был составлен «вытеснительный ряд», или ряд активности, в котором каждый металл вытесняет из растворов солей все по-







В растворе ацетата свинца цинковый ёршик начинает обрастать мельчайшими кристалликами металлического свинца: $Pb(CH_3COO)_2+Zn=Pb+Zn(CH_3COO)_2$. Более активный цинк вытесняет свинец из раствора его соли.



Ряд напряжений металлов.

следующие, но ни один из предыдущих. Поскольку водород во многих отношениях близок к металлам, его тоже поместили в этот ряд — он оказался перед медью; однако сам водород металлы, как правило, не вытесняет. Все металлы, стоящие в ряду левее водорода, могут вытеснять его из растворов кислот; медь, серебро, ртуть, платина, золото, расположенные правее, не вытесняют водород.

Вначале Бекетов решил, что основная закономерность такова: более лёгкие металлы способны вытеснять из растворов солей металлы с большей плотностью. Но это не всегда согласовывалось с

опытными данными. Непонятно было и то, как связан «вытеснительный ряд» с рядом напряжений Вольта. Со временем накапливалось всё больше свидетельств того, что некоторые «правила вытеснения» могут нарушаться. Как обнаружил Бекетов, водород под давлением 10 атм вытесняет серебро из раствора $AgNO_3$. Английский химик Уильям Одлинг (1829—1921) описал множество случаев подобного «обращения активности». Например, медь вытесняет олово из концентрированного подкисленного раствора $SnCl_2$ и свинец — из кислого раствора $PbCl_2$. Медь, олово и свинец находятся в ряду правее кадмия, однако могут вытеснять его из кипящего слабо подкисленного раствора $CdCl_2$.

Теоретическую основу ряда активности (и ряда напряжений) заложил немецкий физикохимик Вальтер Нернст (1864—1941). Вместо качественной характеристики — «склонности» металла и его иона к тем или иным реакциям — появилась точная количественная величина, характеризующая способность каждого металла переходить в раствор в виде ионов, а также восстанавливаться из ионов до металла на электроде. Такой величиной является *стандартный электродный потенциал* металла, а соответствующий ряд, выстроенный в порядке изменения потенциалов, называется рядом стандартных электродных потенциалов.

Чтобы определить стандартный электродный потенциал металла, измеряют электродвижущую силу гальванического элемента, один из электродов которого — исследуемый металл, погружённый в раствор его соли (при концентрации 1 моль/л), а второй электрод — эталонный (его ещё называют водородным). Он изготовлен из очень пористой губчатой платины и опущен в раствор кислоты (концентрация ионов H^+ также равна 1 моль/л). Платиновый электрод непрерывно омывается газообразным водородом, который частично растворяется в платине. Давление водорода также должно быть стандартным — $1{,}013 \cdot 10^5$ Па (1 атм), а температура — ровно 25 °С. Таким образом, все электродные потенциалы — не абсолютные, а относительные величины, измеренные для гальванической пары металл — водород (потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю). Измеренные в таких условиях потенциалы различных металлов всегда будут постоянными, они занесены во все справочники. Электродные потенциалы наиболее активных металлов, реагирующих с водой, получены косвенным путём.

Обычно электродные потенциалы записывают как потенциалы восстановления ионов металлов. Самый отрицательный потенциал (—3,04 В) — у реакции $Li^+ + e \rightarrow Li$; один из самых положительных (+1,68 В) — у реакции $Au^+ + e \rightarrow Au$. Это значит, что ЭДС гальванической пары литий — золото (если бы такая пара могла работать в водной среде) равнялась бы 4,72 В; для распространённой пары медь — цинк ЭДС значительно меньше и составляет 1,10 В (соответствующие потенциалы металлов равны -0,76 и +0,34 В).

Для неводных электролитов можно использовать и щелочные металлы; так устроены литиевые элементы (их применяют, в частности, для питания

ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Очень много внимания Вольта уделял изучению различных свойств электрического тока, причём наблюдал его действие преимущественно на людях. Это и неудивительно, ведь никаких электроизмерительных приборов (кроме электроскопа да лягушачьей лапки) тогда не существовало.

Вольта пытался, например, выяснить влияние тока на зрение, на обоняние, на вкус. Однажды в присутствии Наполеона учёный выстроил полукругом цепочку гренадеров и предложил им всем взяться за руки, а крайним в цепи прикоснуться к концам вольтова столба. Из-за непроизвольного сокращения мыши все гренадеры одновременно подпрыгнули!

Вольта и его современникам удавалось избежать трагических последствий подобных опытов, поскольку мощность их батарей была невелика. Однако даже сравнительно слабый (доли ампера) электрический ток далеко не безобиден по отношению к живым организмам. Проходя через

жизненно важные органы (сердце, лёгкие, мозг) людей и теплокровных животных, ток может вызвать паралич дыхания, остановку сердца или ожог.

Наиболее опасен для человека переменный ток небольшой частоты (в том числе обычный промышленный ток), постоянный ток менее вреден. Предельно допустимое значение напряжения при воздействии на человека переменного тока в течение одной секунды составляет 36 В, постоянного — 200 В. При этом предельная величина силы тока равна соответственно 6 и 15 мА. С точки зрения безопасности очень важной величиной является так называемый пороговый неотрываемый ток, т. е. минимальное значение тока, которое вызывает настолько сильные судорожные сокращения мышц, что человек не может самостоятельно освободиться от зажатого в руке проводника. Среднее значение порогового неотрываемого тока (при прохождении от рук к ногам) для взрослых мужчин — 15 мА, для женщин — 10 мА.

Сила проходящего через тело тока зависит не только от приложенного напряжения, но и от сопротивления тела, а оно может меняться в очень широких пределах в зависимости от влажности кожи и даже от нервного состояния организма. Особенно опасно напряжение, приложенное к мокрому телу. Известны случаи, когда люди, принимавшие ванну и слушавшие в это время радиопередачу по обычной городской сети или говорившие по телефону, погибали из-за того, что динамик или телефон, включённые в розетку, падали в воду.

Следует иметь в виду, что на теле человека, в том числе на тыльной стороне руки, есть чувствительные места: проходя через них, даже очень слабый ток вызывает тяжёлые поражения. Смерть может наступить и тогда, когда ток не проходит через жизненно важные органы. Были зарегистрированы смертельные случаи от тока напряжением 220 В, проходившего от тыльной стороны руки к ладони.

Поэтому все работы с электрическим током следует проводить с большой осторожностью, пользуясь резиновыми перчатками, изолирующим резиновым ковриком, инструментами с изолированными ручками и т. п.



стимуляторов сердца) — они дают ЭДС до 3,5 В. Конечно, потенциалы для неводных растворов другие.

Стандартные электродные потенциалы увеличиваются в ряду

$Li < Cs \approx Rb \approx K < Ba < Ca < Na < Mg < Al < Mn < Cr < Zn < Fe < Cd < Co < Ni < Sn < Pb < H_2 < Cu < Ag < Hg < Pt < Au$. Как видно, литий «обогнал» значительно более активные щелочные металлы. В чём тут дело? Объясняется это тем, что значение стандартного электродного потенциала зависит от нескольких процессов: атомизации

металла с полным разрушением его кристаллической структуры, ионизации атомов металла в газовой фазе, перехода ионов металла в водный раствор. И здесь, как у многоборцев, побеждает тот, кто наберёт наибольшую сумму баллов, а она зависит как от размера иона, так и от его заряда. Сравним, например, литий и натрий. По энергии атомизации (159 и 108 кДж/моль соответственно) впереди — натрий: для его испарения требуется меньше энергетических затрат. Меньше энергии требуется и для

ионизации натрия — 496 кДж/моль (для лития — 521 кДж/моль). Но зато при гидратации маленький ион лития резко вырывается вперёд: при гидратации ионов Li^+ выделяется 531 кДж/моль, а ионов Na^+ — «всего» 423 кДж/моль. По сумме «троеборья» литий занимает первое место: его растворение в воде энергетически более выгодно (на 32 кДж/моль), чем растворение натрия.

Чтобы по таблицам электродных потенциалов определить ЭДС гальванической пары в нестандартных условиях, необходимо вносить известные поправки. Так, если концентрация *с* ионов металла в растворе отличается от 1 моль/л, для расчёта потенциала используют *уравнение Нернста:*

$E=E°-(0,06/n)\lg c$,

где E^0 — стандартный потенциал, *n* — число электронов, отдаваемых или принимаемых металлом. Если c = О, $E=E^0$. Поместим, например, серебряный электрод (E^0=+0,8 В) в раствор кислоты, где концентрация ионов Ag^+ составляет 10^{-15} моль/л. Тогда потенциал электрода уменьшится до $E=0,8+0,06\lg(10^{-15})=0,8+0,06\cdot(-15)=0,8-0,9=-0,1$ В, т. е. поменяет знак, и серебро начнёт вытеснять водород из кислоты! Именно поэтому идёт, в частности, реакция $2Ag+4HI=2H[AgI_2]+H_2$. В крепких растворах HI концентрация ионов серебра сильно снижается из-за образования комплексных анионов $[AgI_2]^-$.

Электродные потенциалы определены не только для металлов, но и для множества окислительно-восстановительных реакций с участием как катионов, так и анионов. Это позволяет теоретически предсказывать возможность протекания разнообразных окислительно-восстановительных реакций в различных условиях.

ЭТИ ЗАГАДОЧНЫЕ КОЛЛОИДЫ

В середине XIX в. английский химик Томас Грэм (1805—1869) обнаружил вещества с загадочными свойствами. При выпаривании их растворов вместо кристаллов получались аморфные студенистые массы. Они имели клеящие свойства. По-гречески клей — «колла», поэтому Грэм назвал эти «аномальные» вещества *коллоидами.* Он выдвинул гипотезу, согласно которой все вещества делятся на коллоиды и кристаллоиды (при выпаривании раствора они выпадают в виде кристаллов). Во второй половине XIX в., когда химики открыли много новых коллоидов, казалось, что идея Грэма торжествует. Однако в начале XX в. она была отвергнута.

Как выяснилось, из одного и того же вещества можно приготовить и обычный, и коллоидный раствор. Просто в обычных растворах вещество находится в виде отдельных молекул или ионов, а в коллоидных — в виде значительно более крупных частиц. Например, поваренная соль в органическом растворителе (бензоле) образует типичную коллоидную систему.

В 1903 г. австрийские учёные Рихард Зигмонди (1865—1929) и Генри Зидентопф (1872—1940) сконструировали специальный прибор —

«МИР ОБОЙДЁННЫХ ВЕЛИЧИН»

По своим размерам коллоидные частицы занимают промежуточное положение между невидимыми молекулами и более крупными телами, различимыми в оптический микроскоп. Возможно, это была одна из причин, из-за которой коллоидам долго не уделяли достойного внимания. Вольфганг Оствальд (1883—1943), профессор коллоидной химии Лейпцигского университета, старший сын знаменитого Вильгельма Оствальда опубликовал в 1914 г. книгу, посвящённую своей любимой науке, и назвал её «Мир обойдённых величин». Закончил автор свой труд тоже необычно: «Если что-либо в моём изложении покажется неполным и неясным, — написал он, — прошу не винить в этих недостатках коллоидную химию, а приписать их лично мне. Наука может быть совершенной, её служители — никогда».



Томас Грэм.

Щелевой ультрамикроскоп — прибор для обнаружения в прозрачной жидкости или газе взвешенных частиц размером до 0,005 мкм, т. е. в десятки раз меньше, чем те, что видны в обычный микроскоп. Препарат освещается сбоку так, чтобы в глаз наблюдателя попадали только рассеянные этими частицами лучи. Освещённая частица видна как яркая звёздочка на тёмном фоне.



Коллоидные растворы (золи) золота.

щелевой ультрамикроскоп, с помощью которого можно было разглядеть частицы диаметром менее 0,01 мкм. Они-то и выдвинули идею универсальности коллоидного, или *дисперсного* (от *лат.* dispersus — «измельчённый»), состояния вещества. В любом коллоиде выделяются две фазы: сплошная (дисперсионная среда) и дисперсная — мелкие твёрдые частицы, капли жидкости либо пузырьки газа. Фундаментальное значение этих принципов было отмечено в 1925 г. присуждением Зигмонди Нобелевской премии по химии.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Мир коллоидных систем широк и разнообразен. Крайне редки газы, жидкости или твёрдые материалы, в которых отсутствуют коллоидные частицы. Получить их так же сложно, как и совершенно химически чистое вещество. В газообразной дисперсионной среде образуются *аэрозоли* (от *греч.* «аэр» — «воздух» *я лат.* solvere — «растворять»). Когда в ней распределены твёрдые частицы, получается дым, когда жидкие — туман, а смесь тех и других даёт смог *{англ.* smog, от smoke — «дым» и fog — «туман»).

Коллоидные растворы именуются *золями.* В них мелкие твёрдые частицы, размером от 1 до 100 нм, распределены в жидкой дисперсионной среде. Например, если к кипящей воде добавить несколько

капель раствора $FeCl_3$, то в результате гидролиза ($FeCl_3+3H_2O=Fe(OH)_3+3HCl$) образуется совершенно прозрачный жёлтый золь. Восстанавливая водный раствор $AuCl_3$, можно получить окрашенный в разные цвета (в зависимости от размера частиц) золь металлического золота. Дисперсные системы с более крупными частицами (свыше 1000 нм=1 мкм) имеют специальное название — *суспензии* (от *лат.* suspensio — «подвешивание»). Знакомая всем чёрная тушь — это как раз суспензия.

Очень мелкие капли одной жидкости, находящиеся в другой, не смешивающейся с ней жидкости, образуют *эмульсии.* Название происходит от латинского emulgere — «доить», поскольку одной из первых изученных эмульсий было молоко. Эмульсиями являются кровь, многие лекарственные средства (синтомициновая эмульсия). Если в жидкости находятся изолированные пузырьки газа, система называется газовой эмульсией. А когда объёмная доля пузырьков очень велика, образуются пены.

Дисперсионная среда может быть и твёрдой. Примеры — всевозможные пористые материалы (пенопласт, пенополиуретановая губка); минералы с различными твёрдыми и жидкими включениями. Окраска цветных стёкол часто тоже создаётся мелкими коллоидными частицами.



Пенопласт, хозяйственные губки — примеры коллоидных систем, которые окружают нас повсюду.

ЖИДКОЕ ИЛИ ТВЁРДОЕ?

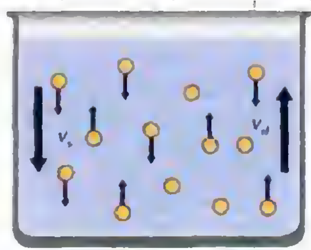
При высоких концентрациях частицы в жидких коллоидах начинают соприкасаться и образуют сеточные структуры. Так получаются *студни,* или *гели* (от *лат.* gelare — «застывать»). Фруктовое желе и гель для укладки волос — типичные примеры подобных систем. Гелеобразную структуру имеет даже головной мозг. Недаром видный представитель отечественной коллоидной химии Иван Иванович Жуков (1880—1949) говорил, что «человек — ходячий коллоид».

Уникальное свойство гелей заключается в том, что они, несмотря на подавляющее преобладание жидкости, имеют многие свойства твёрдого тела, такие, как прочность и упругость. В отличие от материалов с кристаллической структурой, гели способны восстанавливать исходную структуру после её временного разрушения. Это свойство называется *тиксотропией* (от *греч.* «тиксис» — «прикосновение» и «тропе» — «изменение»). Оно обеспечивается именно жидкими прослойками между частицами, образующими гель.

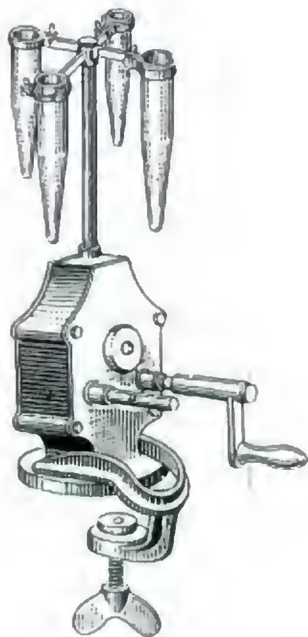
Чтобы кефир легко вылился из бутылки с узким горлышком, надо энергично потрясти её. Если же после этого бутылка примерно час постоит на столе, то кефир из неё не выльется. Причина — тиксотропный эффект: в неподвижном кефире постепенно восстановились контакты между частицами вещества-загустителя, которые были разрушены при механическом воздействии. Именно поэтому на некоторых микстурах написано: «Перед употреблением взбалтывать».

ДИФФУЗИЯ
ПРОТИВ СЕДИМЕНТАЦИИ

В 1845 г. английский учёный Майкл Фарадей получил золь золота — коллоидные частицы металла размером менее 0,1 мкм, взвешенные в воде. Плотность золота почти в 20 раз больше, чем воды, поэтому все частицы, даже самые мелкие, казалось бы, должны постепенно осесть на дне сосуда. Однако сам Фарадей за несколько лет наблюдений не обнаружил образования осадка. Более того, эти золи сохранились до сих пор и демонстрируются в Британском музее! Причина такой стабильности золей была найдена только спустя 70 лет после опыта Фарадея. Закон Архимеда, разумеется, справедлив и для коллоидов: под действием силы тяжести твёрдые частицы начинают оседать, и в нижней части сосуда их концентрация возрастает, а в верхней — уменьшается. Из-за разности концентраций
тепловое движение частиц, или *диффузия (от лат.* diffusio — «распространение», «растекание»), приобретает направленный характер — снизу вверх. Так что в системе протекают два противоположно направленных процесса: *седиментация* (от *лат.* sedimentum — «оседание») и диффузия. Когда их скорости сравниваются, наступает динамическое равновесие. В результате достаточно малые частицы, активно участвующие в диффузии, в осадок не выпадают. Теорию седиментационно-диффузионного равновесия предложил и подтвердил экспериментально французский физик Жан Батист Перрен, награждённый за эту работу в 1926 г. Нобелевской премией по физике.
И всё же можно заставить осесть даже очень малые (менее 0,1 мкм) коллоидные частицы. Для этого используют центрифуги с большим числом оборотов — свыше 100 тыс. в минуту (они называются ультрацентрифугами). Центробежное ускорение, развиваемое в них, способно в сотни и тысячи раз превысить ускорение силы тяжести. В этих условиях диффузия уже не в силах противостоять седиментации.
ЖИЗНЬ И СМЕРТЬ КОЛЛОИДА
Благодаря малому размеру коллоидных частиц общая площадь их поверхности может быть очень велика. Отношение общей поверхности к массе частиц (оно называется удельной поверхностью $S_{уд}$) резко возрастает при уменьшении размера частиц. Так, для капель воды диаметром 1 мкм $S_{уд}$ = 6000 $м^2$/кг, т. е. общая поверхность литра мелких водяных капель в 10 раз больше участка в шесть соток! Тончайший поверхностный слой всегда имеет более высокую энергию, чем вещество во внутреннем объёме тела. Ведь молекулы, расположенные на поверхности, взаимодействуют только с соседями снизу и сбоку, так что у них остаётся «неистраченная сила». Избыточная энергия, отнесённая



В коллоидной системе со временем устанавливается равновесие между процессами диффузии и седиментации.



Центрифуга — аппарат для механического разделения смесей под действием центробежной силы.

99

ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА

На лекциях по коллоидной химии, которые замечательный советский химик, академик Пётр Александрович Ре'биндер (1898—1972) читал на химическом факультете МГУ, студентам демонстрировался эффектный опыт. Лектор брал цинковую пластинку и пытался её сломать. Пластинка была довольно толстой, так что не только академику, но даже самому сильному студенту это не удавалось. Затем на поверхность цинка наносили несколько капель ртути, и после этого лектор легко ломал её пополам, вызывая восхищение аудитории. Многие студенты знали, что им продемонстрирован так называемый эффект Ребиндера, открытый учёным ещё в 1928 г.

Сам автор назвал своё открытие скромнее: «эффект адсорбционного понижения прочности твёрдого тела, находящегося в напряжённом состоянии, вследствие обратимой адсорбции на его поверхности частиц из окружающей среды». Как говорится, «просто» и со вкусом, а главное, в длинном названии фактически содержится информация о сути эффекта. Впоследствии было установлено, что эффект Ребиндера может вызываться не только адсорбцией, но и смачиванием поверхности твёрдого тела жидкостью (именно этот вариант демонстрировался на лекциях). Опыт объясняется тем, что ртуть проникает в малейшие дефекты-трещинки на поверхности цинка, а поскольку пластинка находится под механическим напряжением, эти трещинки растут вглубь, в них опять проникает ртуть, и всё заканчивается полным разрушением.

Эффект Ребиндера имеет большое практическое значение. Именно им объясняется хрупкое разрушение металлов, растрескивание стёкол, керамики, горных пород, твёрдых полимерных материалов в присутствии воды, органических растворителей или других жидкостей. Этот эффект может приносить значительный вред, но может быть и полезным, хотя иногда трудно отличить одно от другого (как, например, оценить с этой точки зрения разработку методов повышения бронебойности снарядов?). Но основное применение эффекта Ребиндера — мирное: он облегчает обработку металлов резанием, бурение твёрдых горных пород, измельчение руды перед её переработкой. Поэтому учёные продолжают изучать многообразные проявления эффекта Ребиндера.



Пётр Александрович Ребиндер.

к единице площади, характеризует поверхностное натяжение с. Вот почему коллоидные частицы обладают избытком энергии по сравнению с той же массой сплошного вещества. «Лишняя» энергия делает коллоидную систему неустойчивой: в ней могут самопроизвольно протекать процессы, ведущие к «сбросу» этого избытка. Подобное происходит, например, при уменьшении удельной поверхности. Значит, в коллоидной системе термодинамически выгодны процессы укрупнения частиц. Они протекают по-разному для твёрдых частиц, капель и газовых пузырьков.



Благодаря поверхностному натяжению капля жидкости в свободном падении принимает сферическую форму.

*Адсорбция (от *лат.* ad — «на», «при» и sorbeo — «поглощаю») — поглощение какого-либо вещества поверхностным слоем другого вещества.

Капли в аэрозолях и эмульсиях, пузырьки в жидкости, совершая броуновское движение, периодически соприкасаются и сливаются в более крупные. Такой процесс носит название *коалесценция {от лат.* coalesco — «срастаюсь», «соединяюсь»). Твёрдые частицы, конечно, не могут слиться в одну. Они просто прилипают друг к другу, причём каждая сохраняет исходную форму. Это называется *коагуляцией* (от *лат.* coagulatio — «сгущение», «свёртывание»).

Коалесценция и коагуляция ведут к *агрегации* (от *лат.* aggrego — «присоединяю»), т. е. укрупнению дисперсных частиц. Постепенно они становятся настолько большими, что особенности, присущие коллоидным системам, исчезают. Крупные капли и агрегаты твёрдых частиц или выпадают в осадок, или всплывают, если образующее их вещество легче дисперсионной среды. Общий итог — «гибель» коллоидной системы.

Для разного рода прикладных задач может оказаться важным как сохранить коллоид (т. е. не позволить ему расслоиться на две фазы), так и разрушить коллоидную систему. Например, один из основных способов добычи нефти — вытеснение её из пласта нагнетаемой водой. При этом в добытой нефти часто содержится много воды в виде мельчайших капель, т. е. она представляет собой водно-нефтяную эмульсию. Воду необходимо отделить, и для этого нужно разрушить эмульсию.

Проблемой устойчивости коллоидных систем занимались многие видные учёные, среди них академики Борис Владимирович Дерягин (1902— 1994), Лев Давыдович Ландау (1908— 1968), Пётр Александрович Ребиндер. Они выявили два решающих физико-химических фактора устойчивости. Первый из них — электрический. Наличие у частиц зарядов одинакового знака, положительного или отрицательного, создаёт электростатическое отталкивание, удерживающее частицы далеко друг от друга. Так, для получения коллоидных частиц AgI необходимо проводить реакцию KI с $AgNO_3$ в разбавленных растворах

при избытке иодида калия. Это обеспечивает накопление ионов I^- на поверхности только что образовавшихся маленьких кристалликов AgI, и они приобретают отрицательный заряд. При стехиометрическом соотношении реагентов кристаллики AgI получаются незаряженными. Они слипаются, и коллоидная система быстро разрушается — иодид серебра выпадает в осадок.

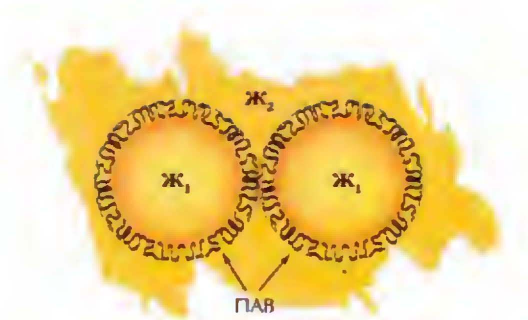
Другой принцип стабилизации коллоидов основан на введении в них особых, так называемых *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*. Молекулы ПАВ состоят из двух частей с резко различными химическими свойствами: гидрофильной группы и гидрофобной — достаточно длинного углеводородного радикала. К ПАВ относятся спирты (начиная с пропилового), жирные кислоты и их соли (мыла), другие органические вещества. Одним из концов молекулы ПАВ прилипают к поверхности коллоидных частиц. Плотный слой этих молекул подобен тонкой, но прочной оболочке. Он препятствует контакту частиц, пузырьков или капель друг с другом и защищает их от слипания.



Выделение сливок на поверхности молока — пример нарушения седиментационно-диффузионного равновесия в эмульсии.



Форма поверхности застывшего окрашенного воска. Искривление поверхности — образование мениска — результат действия двух сил: поверхностного натяжения и взаимодействия со стенкой фарфорового стаканчика.



Существуют способы «продления жизни» коллоидных систем. Эмульсии, например, стабилизируют с помощью поверхностно-активных веществ.

МОЛЕКУЛЫ-ПОГРАНИЧНИКИ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) получили ныне широкое распространение — промышленность производит их примерно по 3 кг в год на каждого жителя Земли. Используются ПАВ как моющие средства, в качестве эмульгаторов, способствующих образованию эмульсий, флотационных реагентов (для обогащения полезных ископаемых, мелкие частички которых переходят в пенный слой), косметических средств и т. д.

Есть у этих веществ и другое название — сурфактанты (от *англ.* surface-active agent, или surfactant, — «поверхностно-активный агент»). «Любимое занятие» таких соединений — найти поверхность раздела между жидкостью и газом или между двумя несмешивающимися жидкостями и тут же устроиться на этой границе поудобнее. Подобному поведению способствует двойственная природа молекул ПАВ: с одной стороны, они содержат гидрофильные (т. е. «водолюбивые») группы, например — СООН, которые «тянут» молекулы в воду; с другой — в составе тех же молекул (часто на значительном отдалении) имеются гидрофобные («боящиеся воды») группы, например углеводородные цепочки, которые способствуют растворению ПАВ в неполярных жидкостях. Эта двойственность и объясняет особенности поведения молекул: наиболее «комфортно» они чувствуют себя именно на границе раздела двух фаз, где гидрофильные группы «погружены» в водный раствор, а гидрофобные обращены в сторону неполярной фазы (воздух, масло, бензин и т. п.).

А что получится, если молекулам ПАВ не предоставить границы раздела? Или если их в растворе намного больше, чем может разместиться на конкретной границе? В таком случае десятки, а то и сотни молекул собираются в шарообразные скопления — *мицеллы* (от *лат.* micella — «маленькая частичка»). Если это происходит в водной среде, углеводородные цепи ПАВ объединяются в компактное ядро, а полярные группы образуют внешнюю оболочку, обращённую к жидкости. В результате вода не контактирует с углеводородными группами: молекулы ПАВ сами создали нужную им границу раздела.

Мицеллы обладают типичными свойствами коллоидных систем; их образование можно иногда зафиксировать невооружённым глазом. Так, если постепенно добавлять мыло в воду, то при достижении определённой концентрации, называемой критической, светорассеяние раствора увеличивается, он мутнеет. Это верный признак коллоидного раствора, содержащего мицеллы.

Не все поверхностно-активные вещества «умеют» создавать мицеллы — для этого необходимо определённое соотношение между углеводородным «хвостом» и полярной группой. К мицеллообразуюшим относятся, например, натриевые и аммониевые соли жирных кислот с 12—20 атомами углерода в цепи. Так, олеат натрия (соль олеиновой кислоты) способен порождать устойчивые мицеллы диаметром около 5 нм. Одновременно с ними в растворе могут присутствовать также молекулы ПАВ, образующие истинный раствор, однако их концентрация

обычно невелика: количество вещества в мицеллярной форме может в тысячи раз превышать его количество в виде раствора.

Механизмы появления и разрушения мицелл важно знать, чтобы улучшать моющие свойства ПАВ. Другое интересное применение мицелл — ускорение химических реакций (мицеллярный катализ). Это происходит благодаря увеличению концентрации реагирующих веществ, молекулы которых входят внутрь мицелл, причём скорость реакции может увеличиться на два-три порядка по сравнению с идущей в растворе. Если же один из реагентов входит в состав мицелл, а другой остаётся в растворе, скорость реакции между ними резко уменьшается.

Джон У. Хилл, преподаватель химии из штата Висконсин (США), поясняет образование мицелл с помощью забавной аналогии. «Вы знаете, — говорит он ученикам, — что в полярных областях Северной Америки обитает овцебык — большое лохматое животное. Его основной враг — волк. При угрозе нападения хищников на стадо взрослые овцебыки образуют защитный круг. При этом они становятся так, что их хвосты обращены внутрь круга, где в безопасности находятся самки и детёныши, а рогатые головы — в сторону враждебного полярного мира. Точно так же прячут свои „хвосты" от полярной водной среды молекулы мыла и других подобных веществ, когда они образуют мицеллы. „Головы" же молекул обращены наружу, в сторону воды — полярного и неприветливого для молекул внешнего мира».

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НА СТРАЖЕ ЗДОРОВЬЯ

Коллоидная химия очень важна для решения многих проблем биологии и медицины. Приведём только один пример. Немало людей страдает от образования тромбов в кровеносной системе и в сердце. Тромбы — это сгустки крови, которые формируются при определённых биохимических отклонениях, оседают на стенках сосудов и прочно закрепляются на них. Они суживают сечение артерий и капилляров, сильно затрудняя кровообращение, и в конце концов могут привести к полной закупорке сосудов. Чтобы предотвратить это заболевание, кроме чисто медицинских аспектов необходимо учитывать и особенности коллоидно-химических процессов. Поскольку кровь — типичная коллоидная система, образование тромба нужно рассматривать как потерю устойчивости с последующей коагуляцией. Исходя из этого и разрабатываются современные методы профилактики и лечения.

П. А. Ребиндер назвал эти защитные слои структурно-механическим барьером. Примером могут служить белки, находящиеся в молоке: молекулы белков адсорбируются на капельках жира и на длительный срок предотвращают их слияние. Чтобы удалить с жировых капель защитный слой белка и получить таким образом сливочное масло, необходимо приложить значительные механические усилия.

Закончим рассказ о коллоидах провидческими словами Д. И. Менделеева, сказанными ещё в 1871 г.: «Вопросы коллоидной химии должно считать передовыми и могущими иметь значение во всей физике и химии».

ТЕПЛО ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Важнейшая особенность химических процессов — образование новых веществ. Однако не менее важно и то, что они протекают с выделением или поглощением энергии. В первом случае реакции называются *экзотермическими* (от *греч.* «экзо» — «снаружи», «вне» и «терме» — «тепло»), во втором — *эндотермическими* (от *греч.* «эндон» — «внутри»). Эти понятия ввёл французский химик Пьер Эжен Марселен Бертло, один из основоположников термохимии — раздела химии, который изучает тепловые эффекты реакций.

Иногда выделение энергии в химических реакциях даже важнее образования новых веществ. Пример — реакции горения топлива, имеющие огромное практическое значение. Достаточно сказать, что большая часть энергии в современном мире (около 90%) производится именно при сжигании топлива, главным образом ископаемого. Так, на долю нефти и нефтепродуктов приходится 39 % потребляемой энергии, природного газа — 24 %, а угля — 22 %.

ЧТО ТАКОЕ ТЕПЛОТА

Теплота знакома каждому из нас с детства. Однако её природа совсем не так проста, как кажется.

До начала XIX в. в представлениях о природе теплоты господствовала теория, согласно которой в физических телах содержится теплород — невесомая, невидимая и неуничтожимая жидкость, способная перетекать от одного тела к другому. Считалось, чем больше теплорода в теле, тем выше его температура. Известно, что если горячее и холодное тела привести в контакт, то спустя некоторое время между ними установится тепловое равновесие — оба тела будут иметь одинаковую температуру. С позиции данной теории это объяснялось как перетекание теплорода от горячего тела к холодному до тех пор, пока его содержание в обоих телах не станет равным.





И температуру, и крепость спиртных напитков измеряют в градусах.

Напоминания об этой теории сохранились даже в современном разговорном языке. Так, мы говорим, что теплота «течёт» от горячего тела к холодному, как будто речь идёт о жидкости. Слово «температура» в переводе с латинского означает «правильное соотношение». Ранее под температурой тела понимали «смесь» вещества и теплорода, а «крепость» этой смеси измеряли градусами, как сейчас определяют крепость спиртных напитков. Слова «температура» и «градус» мы используем и сегодня, хотя вкладываем в них иной смысл.

Альтернативой теории теплорода стала молекулярно-кинетическая теория, сторонником которой был М. В. Ломоносов. Она связывала теплоту с движением молекул, но содержала в то время лишь качественные представления и поэтому не имела преимуществ перед простой и наглядной теорией теплорода.

В конце XVIII в. опытным путём было доказано, что «количество теплоты» в различных процессах не сохраняется и что теплота может возникать в результате механического движения. Американец Бенджамен Томпсон (1753—1814), получивший в Европе титул графа Румфорда в 1798 г., проводя

опыты в мюнхенских военных мастерских, установил, что при сверлении металла выделяется большое количество теплоты. Например, когда высверливали цилиндр из пушечного металла, погружённого в сосуд с водой, вода закипала. С позиции теории теплорода единственным объяснением этого факта могло быть то, что в стружках содержится уже меньше теплорода, чем в металле, из которого они получены. Однако измерения показали: теплоёмкости металла и стружки равны. Более того, оказалось, что, если пользоваться тупым сверлом, стружка почти не образуется, но при трении сверла о металл можно получить неограниченное количество теплоты. Из этих опытов Румфорд сделал вывод, что теплота — не вещество, а результат механического движения.

В 1799 г. подобные эксперименты провёл и знаменитый английский



химик Гемфри Дэви. Ему удалось расплавить два куска льда, изолированные от внешних воздействий, посредством их трения друг о друга. Дэви пришёл к тому же выводу: причиной возникновения теплоты является движение.

Однако окончательно понять природу теплоты удалось только после открытия первого закона термодинамики.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В 1840 г. немецкий врач Юлиус Роберт Майер (1814—1878) работал на острове Ява. В те годы обычной медицинской процедурой было кровопускание. Майер обратил внимание на то, что венозная кровь матросов, которых он лечил, светлее, чем была в северных широтах, и близка по цвету к артериальной. Майер знал: изменение окраски крови связано с поглощением кислорода (насыщенная кислородом артериальная кровь светлее лишённой кислорода венозной). Учёный смог дать правильное объяснение обнаруженному им явлению. В жарком климате для поддержания постоянной температуры тела организм должен вырабатывать меньше теплоты, поэтому на окисление пищи расходуется меньше кислорода и кровь почти не темнеет.

В 1842 г. Майер сформулировал важнейший для термодинамики вывод о том, что теплота и работа могут превращаться друг в друга. Кроме того, он впервые установил количественное соотношение между теплотой и работой, вычислив так называемый *механический эквивалент теплоты.*

Формулирование первого закона термодинамики завершил в 1850 г. немецкий физик Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822—1888). Из принципа эквивалентности теплоты и работы, заключил он, следует, что система обладает особым свойством, изменение которого равно алгебраической сумме теплоты и работы.

Позднее это свойство получило название *внутренней энергии.*

Итак, *первый закон термодинамики* утверждает:

Любое физическое тело имеет внутреннюю энергию *U*, которую можно увеличить двумя способами — подводя к телу теплоту *Q* или производя над ним работу *A*: $\Delta U=Q+A$.

Справедливо и обратное утверждение: если система производит работу *A мят* теряет теплоту *Q,* то её внутренняя энергия уменьшается на величину *A* или *Q.* Для закрытой системы это единственно возможные способы изменения её внутренней энергии.

Внутренняя энергия считается положительной ($\Delta U > 0$), когда система получает энергию, и отрицательной ($\Delta U<0$), когда теряет. То же относится к *Q* и *A:* если теплота поступает в систему или работа совершается над системой, то они положительны, если наоборот — отрицательны.



Рудольф Юлиус
Эмануэль Клаузиус.

ЯЗЫК СОВРЕМЕННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Всякий объект, который изучает термодинамика, называется *термодинамической системой.* Система — это некоторая часть материального мира, ограниченная реальной или воображаемой поверхностью. В качестве системы можно рассматривать и колбу с раствором, и автомобильный двигатель, и живой организм, и планету в целом. Система может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. Обмен энергией осуществляется как в форме теплоты, так и в форме работы. Система, у которой отсутствует обмен веществом с окружающей средой, называется *закрытой,* а если отсутствует также и обмен энергией — это *изолированная* система.

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: температурой *T,* давлением *p*, объёмом V, количеством вещества *n.* Любое свойство системы, однозначно определяемое её состоянием, называется *функцией состояния.* Термодинамика чётко различает *равновесное* и *неравновесное* состояния системы. В состоянии равновесия термодинамические параметры не меняются, отсутствуют также потоки вещества и энергии. В противном случае состояние является неравновесным. Изменение состояния системы называется *термодинамическим процессом.*



105

ТЕПЛОТА И РАБОТА

Идея об эквивалентности теплоты и работы в конце 30-х гг. XIX в., как говорится, витала в воздухе. Как иначе объяснить тот факт, что приоритет открытия этого закона оспаривали, и не без основания, сразу пять человек: Роберт Майер, Джеймс Прескотт Джоуль (1818— 1889), Карл Фридрих Мор (1805— 1879), Людвиг Август Кольдинг (1815—1888) и Марк Сеген (1786— 1875). Трое из них не были даже профессиональными физиками. Так, Майер — врач, Джоуль — владелец пивоваренного завода, а Мор служил аптекарем (химикам он известен как изобретатель «пипетки Мора» и «соли Мора»),

В 1837 г., за несколько лет до Майера, Мор в статье «Взгляды на природу теплоты» сформулировал закон сохранения энергии. Однако самые авторитетные в то время журналы «Анналы фармации и химии» и «Анналы физики» отказались публиковать её — ведь автор не был



Юлиус Роберт Майер.

«официальным» учёным, входящим в университетскую корпорацию. В конце концов Мор послал статью в Вену и... забыл о ней. Лишь спустя 30 лет он случайно обнаружил, что его работу всё-таки напечатали! Поэтому неудивительно, что первооткрывателем закона сохранения энергии считают Майера.

«Мысль об этом законе пришла Майеру внезапно в июле 1840 г., — свидетельствует историк физики Марио Льоцци, — она стала для него как бы религиозным откровением, и развитию и защите своей идеи он посвятил всю жизнь, вкладывая в это столько духовных и физических сил, что это привело его в психиатрическую больницу».

Количественное соотношение между теплотой и работой — знаменитый «механический эквивалент теплоты» — Майер вывел теоретически. Он приравнял разницу между теплоёмкостями газа при постоянном давлении и постоянном объёме $(C_p\text{-}C_v)$ работе, которую совершает расширяющийся газ. Используя экспериментальные (не очень точные) данные по теплоёмкостям газов французского физикохимика Пьера Луи Дюлонга (1785—1838), Майер установил, что одна килокалория тепловой энергии — а именно столько её выделяется при охлаждении одного литра воды на один градус — эквивалентна работе по поднятию массы 365 кг на высоту 1 м (т. е. 365 кГм). Это был поразительный результат! Правда, для этого необходимо перевести в полезную работу всю выделяющуюся теплоту. Невозможность осуществления такого процесса на практике была доказана позднее (см. статью «Быть или не быть реакции? Химическая термодинамика»). Это понимал уже Майер, который писал: «Если с этим результатом сравнить полезное действие наших лучших паровых машин, мы увидим, что лишь очень малая часть подводящегося к котлу тепла действительно превращается в движение или поднятие груза».



Джеймс Прескотт Джоуль

Позднее величина механического эквивалента теплоты несколько раз уточнялась. Джоуль в 1843 г. получил значение 460 кГм, американский физик Генри Август Роуланд (1848—1901) в 1880 г. — 427 кГм, что практически не отличается от точного значения.

В Международной системе единиц (СИ) нет необходимости пользоваться понятием механического эквивалента теплоты, поскольку здесь для измерения как механической работы, так и тепловой энергии принята одна и та же единица — джоуль, названная в честь выдающегося английского учёного. Впервые джоуль был введён на II Международном конгрессе электриков ещё в 1899 г. в качестве единицы работы и энергии электрического тока. В настоящее время его используют для измерения любой энергии — механической, тепловой, энергии звуковых и электромагнитных волн, химических связей, реакций и т. д. Со старой тепловой единицей — калорией, которая была принята в термохимических расчётах, джоуль связан соотношением 1 кал = 4,184 Дж.

По конечному состоянию системы нельзя определить, что повлияло на изменение её внутренней энергии: теплота или работа. Эти вклады «обезличиваются». Внутренняя энергия «хранится» в виде кинетической энергии движения атомов, ионов и молекул, потенциальной энергии химических связей, внутриядерных сил и т. д. Таким образом, первый закон термодинамики является, по существу, законом сохранения энергии применительно к процессам, связанным со взаимными превращениями теплоты и работы.

Внутренняя энергия является свойством системы и зависит только от её состояния (иными словами, это функция состояния системы). Хотя невозможно определить абсолютное значение внутренней энергии, для термодинамики важно знать её изменение ΔU в конкретном процессе.

Величина A обозначает любой вид работы; в химической термодинамике чаще всего рассматривается работа расширения, направленная против внешнего атмосферного давления p. И если изменение объёма системы при расширении $\Delta V=V_2-V_1$ то работа расширения $A=-p\Delta V$*(знак* «минус» означает, что при совершении работы система теряет энергию).

Теплота и работа, в отличие от внутренней энергии, не являются свойствами системы, они характеризуют только процесс передачи энергии. Передача теплоты или совершение работы осуществляются при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом работа является количественной мерой передачи упорядоченного движения, а теплота — неупорядоченного, хаотического движения молекул. До начала процесса или после его завершения нельзя говорить о том, что в системе содержится теплота или работа.

Особенно наглядно это видно на примере химических процессов. Теплота, выделяющаяся в ходе реакции, не содержится в исходных веществах (теплоты, возникающей при горении топлива, в самом топливе нет). Откуда же она берётся? Ответ таков:

в процессе химической реакции происходит перегруппировка атомов, разрыв одних химических связей и образование других, в результате чего внутренняя энергия системы изменяется, и это изменение ΔU выделяется в окружающую среду в виде теплоты.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Теплота, которая выделяется (или поглощается) при протекании химической реакции, называется её *тепловым эффектом.* Однако для точного определения теплового эффекта необходимо соблюдение некоторых условий. Прежде всего нужно, чтобы система не совершала никакой работы, кроме работы расширения. Теплота становится функцией состояния, только если реакция протекает при постоянном объёме или при постоянном давлении, а температуры реагентов и продуктов реакции равны.

Если реакция протекает при постоянном объёме (в закрытом сосуде), то $\Delta V=0$ и $A=-p\Delta V=0$. Тогда, обозначив символом Q_v тепловой эффект, согласно первому закону термодинамики можно записать: $\Delta U=Q_v+A=Q_v$, т. е. тепловой эффект реакции при постоянном объёме равен изменению внутренней энергии.

Однако чаще химические реакции проводят в открытых сосудах, т. е. при практически постоянном атмосферном давлении. В этом случае, обозначив тепловой эффект символом Q_p, имеем: $\Delta U=Q_p+A=Q_p-p\Delta V$, $Q_p=\Delta U+p\Delta V$

Полученное выражение можно упростить, если воспользоваться термодинамической функцией, которая называется *энтальпией.* Её обозначают буквой H и определяют как $H=U+pV$. А название (от *греч.* «энтальпо» — «нагреваю») ввёл нидерландский физик Хейке Камерлинг-Оннес (1853 — 1926). Таким образом, $Q_p=\Delta H$, т. е. тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии.



Кажется, что теплота, выделяющаяся при горении, возникает ниоткуда, подобно предметам, появляющимся из шляпы фокусника. Эта теплота заключена в химических связях.

ГЕРМАН ИВАНОВИЧ ГЕСС
(1802—1850)

«Каким бы ни было исследуемое вещество, термохимия открывает новые возможности для наших исследований. Она по своей природе является для химии тем же, чем микроскоп для натуралиста, подзорная труба для астронома» — такие слова прочёл французский физик и астроном Доминик Франсуа Араго в письме, полученном в январе 1841 г. от Германа Гесса.

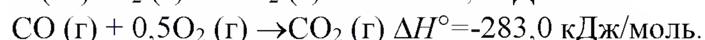
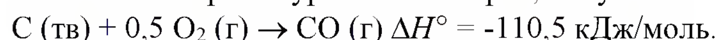
Предшествующий, 1840 г., стал для русского учёного поистине «звёздным». Он сформулировал два основных закона термохимии: закон постоянства сумм тепла и закон термонейтральности. Согласно первому, количество тепла, выделяющееся в ходе химической реакции, зависит только от природы исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных химических превращений в системе. В соответствии со вторым, при смешении растворов двух нейтральных солей, образующих при обменном разложении две новые соли, изменения температуры не происходит. Тем самым Гесс вошёл в число создателей современной термохимии. В истории отечественной науки его роль трудно переоценить: именно он положил начало систематическим химическим исследованиям в России и в огромной степени способствовал развитию химического образования.

С Россией связана вся жизнь Гесса. Когда мальчику исполнилось три года, его отец, швейцарский художник, навсегда переселился в нашу страну. В 1825 г. Гесс окончил Дерптский университет со степенью доктора медицины. Как «особо талантливому и одарённому учёному» ему предоставили командировку в стокгольмскую лабораторию Якоба Берцелиуса. Именно там у молодого практиканта возник интерес к изучению тепловых явлений, сопровождающих химические процессы. Так что вернувшись в Петербург, Гесс уже чётко видел цель своих будущих исследований.

В 1831 г. он написал «Основания чистой химии» — фактически первый оригинальный учебник по химии на русском языке. Книга выдержала семь изданий (последнее — в 1849 г.). По ней училось целое поколение российских химиков, в том числе и Дмитрий Иванович

Менделеев. Между прочим, в седьмом издании Гесс предпринял первую в России попытку систематизации химических элементов, объединив все известные неметаллы в пять групп. Он полагал, что «подобная классификация может быть распространена и на металлы». Велики заслуги Гесса и в создании русской химической номенклатуры.
«Гесс имел характер прямой и благородный, душу, открытую для возвышеннейших человеческих наклонностей... Мы имели случай не раз удивляться гибкости, своеобразности и глубине его ума, разносторонности его познаний, правильности его возражений и искусству, с которым он умел по воле своей направлять и услаждать беседу» — такие проникновенные слова написал один из его друзей после кончины учёного.
Отметим, что реакции, в которых исходные вещества и продукты находятся в жидком или твёрдом состоянии, протекают без существенных изменений объёма, т. е. $\Delta V \approx 0$ и $p\Delta V \approx 0$. Для таких процессов $\Delta H \approx \Delta U$. Если же в реакции участвуют газы, то изменение объёма может быть значительным, и в этом случае ΔH и ΔU сильно отличаются.
Внутреннюю энергию и энтальпию, как правило, выражают в килоджоулях на моль исходного или полученного вещества.
Тепловой эффект химической реакции называется *стандартным* (обозначается символом «°», например $\Delta H°$), если все участники реакции находятся в *стандартных состояниях.*
ЗАКОН ГЕССА
Важнейшим постулатом термохимии является *закон Гесса,* или закон постоянства сумм тепловых эффектов реакций, установленный в 1840 г. русским химиком Германом Ивановичем Гессом. Он гласит:
Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от промежуточных химических превращений в системе (т. е. от пути перехода от начального состояния к конечному).
При этом исходные вещества и продукты должны находиться в одинаковых условиях (давление, температура). Закон Гесса, хотя и был сформулирован раньше первого закона термодинамики, по сути, является его следствием и отражает тот факт, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии или энтальпии, которые есть функции состояния, не зависящие от пути перехода из одного состояния в другое.
Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, если по
* Стандартным состоянием в термодинамике считается состояние вещества при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и заданной температуре (обычно 25 °С, или 298,15 К), а для твёрдых простых веществ — наиболее устойчивая аллотропная модификация (например, для углерода — графит, а не алмаз). Исключением является фосфор, для которого выбирается не наиболее устойчивая, а наиболее воспроизводимая модификация — белый фосфор. Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю.

какой-либо причине это невозможно сделать экспериментально. Для этого «неизмеряемую» реакцию нужно скомбинировать из нескольких «измеряемых». Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции С (тв)+0,5O_2 (г)→СО (г) при сжигании твёрдого углерода (тв) в эквивалентном количестве газообразного кислорода (г) не удаётся, поскольку наряду с СО всегда образуется и CO_2. Однако тепловой эффект данной реакции можно рассчитать, измерив его у двух других реакций:

С (тв)+O_2 (г) →CO_2 (г) $\Delta H°$=-393,5 кДж/моль

СО (г) + 0,5O_2 (г) →CO_2 (г) $\Delta H°$=-283,0 кДж/моль.
Вычитая из первого уравнения второе, получим искомое уравнение и искомый тепловой эффект:

С (тв) + 0,5 O_2 (г) → СО (г) $\Delta H°$ = -110,5 кДж/моль.

Все три реакции горения протекают с выделением тепла, т. е. являются экзотермическими. Знак «минус» показывает, что теплота уходит из системы.

ЧЕЛОВЕК

КАК ТЕПЛОВАЯ МАШИНА

Первый закон термодинамики соблюдается для любых систем, в том числе и живых организмов.

Протекание жизненных процессов требует затрат энергии. Единственным источником энергии для живого организма служит пища. Хорошо знакомая всем *калорийность* пищевых продуктов — не что иное, как теплота их сгорания, которую можно измерить в калориметрической бомбе (см. дополнительный очерк «Как измеряют теплоту»).

Ранее теплоту измеряли в калориях. Теперь общепринятой единицей для всех видов энергии становится



Герман Иванович Гесс.

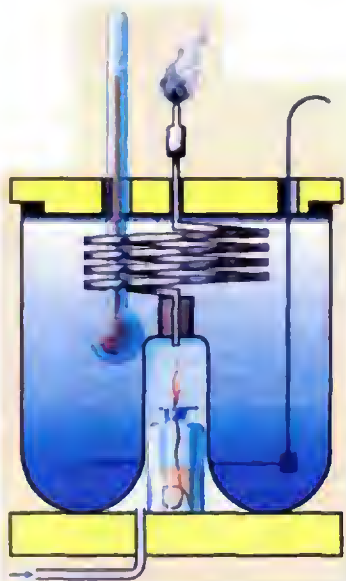
КАК ИЗМЕРЯЮТ ТЕПЛОТУ

Количество теплоты измеряют по её переносу от одного тела к другому. Повышение температуры тела определяется его *теплоёмкостью:* $C = Q/\Delta T$, где С — теплоёмкость, Q — количество теплоты, полученной телом, ΔT — изменение его температуры. Соответственно, зная теплоёмкость и изменение температуры, можно рассчитать количество теплоты: $Q = C\Delta T$.

Тепловые эффекты химических реакций измеряют с помощью специальных приборов — *калориметров.* Этот термин предложили в 1780 г. французские учёные Антуан Лоран Лавуазье и Пьер Симон Лаплас. Основоположником калориметрии считается английский химик Джозеф Блэк, известный своими работами о природе теплоты.

Простейший калориметр — теплоизолированный сосуд с водой, снабжённый мешалкой и особо точным термометром. Контейнер, в котором протекает исследуемый процесс (на-
пример, химическая реакция), помешают в калориметр и регистрируют изменение температуры воды. Зная теплоёмкость калориметра, рассчитывают количество выделившейся теплоты.

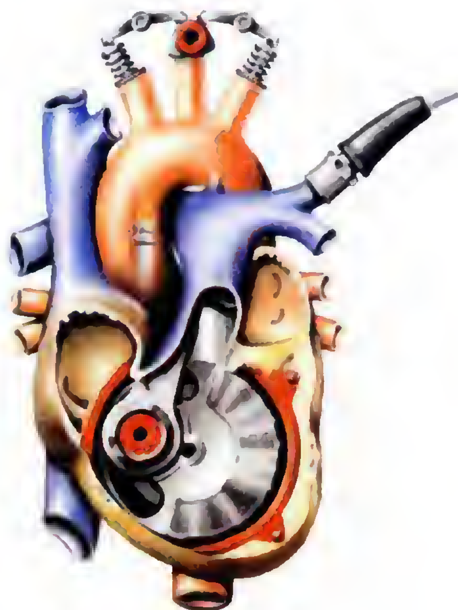
Для определения теплоты сгорания обычно используют толстостенный стальной сосуд — *калориметрическую бомбу,* которую изобрёл в 1881 г. Марселен Бертло.



Пламенный калориметр.



Калориметрическая бомба.


Живой организм — это тоже своего рода тепловая машина.

джоуль. Поскольку пища — разнородная смесь, её калорийность, как правило, приводят в виде средних значений в расчёте на 100 г.

Начало таким измерениям положили Антуан Лавуазье и Пьер Симон Лаплас в 1780 г. Определяя с помощью калориметра количество теплоты, выделенное морской свинкой, они установили, что окисление пищи в организме и вне его даёт близкие тепловые эффекты. На основании этих опытов был сделан важный вывод: живой организм выделяет теплоту за счёт окисления в нём пищи кислородом воздуха. Это позволило объяснить различие в цвете артериальной и венозной крови, а в дальнейшем послужило исходным пунктом размышлений Майера, приведших его к открытию первого закона термодинамики.

Конечно, окисление питательных веществ в организме протекает совсем не так, как в калориметре. Это сложные многостадийные процессы с участием биологических катализаторов (ферментов). Однако, согласно закону Гесса, теплотворная способность пищи не зависит от того, окисляется ли она в организме или в калориметре, если продукты окисления одинаковы.

Впоследствии для точного определения количества тепла, выделяемого живыми организмами в процессах нормальной физиологической деятельности, сооружали большие калориметры, способные вместить крупных животных и даже человека. Калориметрические данные использовались для разработки космических скафандров. Однако значительно проще рассчитать тепловыделение организма, измеряя потребление им кислорода.

Информация о выделении теплоты очень важна для понимания путей преобразования различных веществ в энергию в живых организмах.

БЫТЬ ИЛИ НЕ БЫТЬ РЕАКЦИИ? ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Едва ли найдётся другая научная теория, столь простая по своим основным идеям и столь универсальная по охвату разнообразных природных явлений и процессов, как термодинамика. Она объясняет плавление льда, кипение воды, образование мыльных пузырей, переход металлов в сверхпроводящее состояние, принцип работы тепловых двигателей и гальванических элементов. Её законы имеют отношение к возникновению жизни на Земле и эволюции звёзд. Альберт Эйнштейн считал термодинамику единственной общей физической теорией и полагал, что в рамках основных постулатов она никогда не будет опровергнута.

Термодинамика изучает процессы взаимного превращения разных видов энергии, и прежде всего тепловые явления. Именно при изучении теп-

car лообмена было впервые обнаружено такое фундаментальное свойство природных процессов, как необратимость: самопроизвольно они протекают только в одном направлении.
Чайник с горячей водой постепенно остывает до комнатной температуры, а вот самопроизвольный разогрев воды за счёт охлаждения окружающего воздуха никогда не происходит. Капля чернил расплывается в стакане с водой. Но растворённые чернила сами собой никогда снова не соберутся в каплю. Наконец, необратимость — это свойство и человеческой жизни, которая также всегда течёт лишь в одном направлении.
Конечно, многие процессы можно заставить идти вспять: например, разложить воду на водород и кислород, пропуская электрический ток, или перенести теплоту от холодного тела к горячему (с помощью холодильника). Однако для этого необходимо затратить энергию.
Один из важных разделов термодинамики — химическая термодинамика, которая даёт однозначный ответ на вопрос о возможности протекания той или иной реакции. Как самостоятельная область знания она начала формироваться во второй половине XIX в.
Термодинамика базируется на нескольких фундаментальных законах (или началах), являющихся всеобщи-
ми законами природы. Основные из них — первый и второй законы термодинамики. Первый закон термодинамики — это закон сохранения энергии применительно к процессам, связанным с взаимными превращениями теплоты и работы (см. статью «Тепло химических реакций»). Второй закон термодинамики устанавливает критерий, позволяющий предсказать, может ли процесс, например химическая реакция, идти самопроизвольно.

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ
И НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ
ПРОЦЕССЫ

Марселен Бертло и датский химик Ханс Петер Юрген Юлиус Томсен (1826—1909) предположили, что самопроизвольно могут протекать только экзотермические (сопровождающиеся выделением теплоты) реакции. Действительно, как показывает опыт, такие реакции обычно идут самопроизвольно. Однако критерий Бертло—Томсена оказался неверным, поскольку впоследствии стали известны и самопроизвольные эндотермические (протекающие с поглощением теплоты) реакции, которые чаще всего идут при высоких температурах. Таким образом, в природе существует некий общий закон, определяющий направление самопроизвольных процессов.
В чём же его суть?
Может быть, энергия системы стремится к минимуму? Но ведь если энергия в результате самопроизвольного процесса уменьшится, то, согласно первому закону термодинамики, энергия окружения должна увеличиться на ту же величину. Значит, увеличение энергии окружения — такой же самопроизвольный процесс, как и уменьшение энергии системы.
Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли процесс протекать самопроизвольно, он требует только, чтобы общее количество энергии сохранялось. Например, чайник с кипятком остывает,



С необратимыми процессами мы сталкиваемся ежедневно. Увядание цветка, старение человека — лишь некоторые из них.



Людвиг Больцман.

а воздух в комнате нагревается. Однако обратный процесс невозможен, хотя он и не противоречил бы первому закону.

Оказывается, правило таково: самопроизвольные процессы всегда сопровождаются преобразованием энергии в более неупорядоченную форму. Иначе говоря, природа предпочитает беспорядок!

ЧТО ТАКОЕ ЭНТРОПИЯ

Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая *энтропией* и обозначаемая буквой *S*. Это понятие (от *греч.* «эн» — «в», «внутрь» и «тропе» —

«поворот», «превращение») ввёл немецкий физик Рудольф Клаузиус в 1865 г. «Слово „энтропия", — писал он, — я намеренно подобрал ближе к слову „энергия", так как обе соответствующие этим выражениям величины настолько близки по своему смыслу, что они, по моему мнению, требуют однородного обозначения».
Почему же природа ведёт себя таким образом, что необратимость всех процессов связана именно с рассеянием энергии?
Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо переместиться в мир атомов и молекул. Даже в состоянии термодинамического равновесия частицы ни на мгновение не прекращают своего беспорядочного движения. Их скорости и положения в пространстве постоянно меняются. Другими словами, одному макроскопическому состоянию соответствует великое множество микроскопических состояний — различных вариантов положений всех частиц в пространстве и их скоростей. Число микросостояний называется термодинамической вероятностью W и характеризует неупорядоченность, хаотичность системы.
Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик
Людвиг Больцман (1844—1906). Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал формулой $S=k\ln W$, где k — постоянная величина, называемая константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением $k=R/N_A$ (N_A — постоянная Авогадро) и равна $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Энтропия скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решётка, и, особенно, при испарении, поскольку резко возрастает объём, доступный для хаотичного движения молекул. Процессы же конденсации и кристаллизации вещества, наоборот, приводят к уменьшению его энтропии. Снижается она, хотя не так резко, и при охлаждении газов, жидкостей и твёрдых тел. В идеально правильном кристалле при температуре абсолютного нуля (-273 °С) энтропия равна нулю. Это утверждение — суть третьего закона термодинамики. Он позволяет экспериментально определять (а также рассчитывать теоретически) абсолютное значение энтропии различных веществ.
Иногда энтропию называют «стрелой времени». Смысл этого названия таков. Энтропия определяет направление самопроизвольных процессов. Однако такие процессы не идут самопроизвольно в обратную сторону — они необратимы во времени. Если какой-нибудь обратимый механический процесс, например качание маятника или столкновение бильярдных шаров, заснять на киноплёнку, а потом прокрутить её назад, изображение покажется вполне правдоподобным. В то же время необратимые процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, скажем сгорание бенгальского огня, ржавление гвоздя, при подобном просмотре будут выглядеть совершенно невероятно. Таким образом, энтропия позволяет отличать прошлое от будущего.
Прибора, который показывал бы величину энтропии, не существует. В то же время энтропию или её изменение можно рассчитать. Например, увеличение энтропии вещества ΔS,

вызванное добавлением количества теплоты ΔQ при температуре T, определяется по формуле: $\Delta S=\Delta Q/T$. Единицей измерения (размерностью) энтропии является Дж/К или Дж/(моль•К).

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

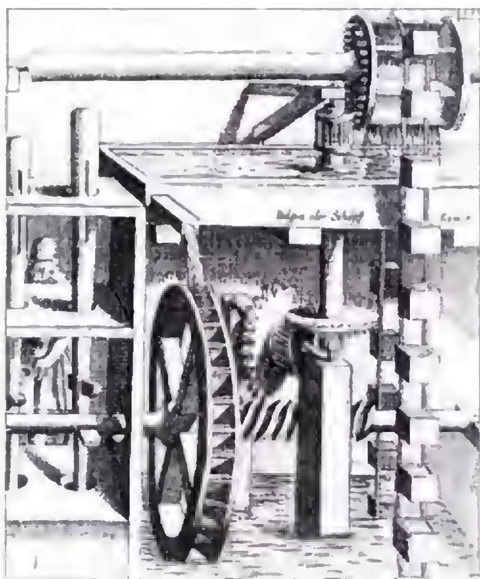
Критерий самопроизвольности процесса устанавливается вторым законом термодинамики. Он имеет несколько формулировок, равнозначность которых не всегда очевидна на первый взгляд. Интересна история открытия этого закона.
В 1824 г. французский физик Никола Леонар Сади Карно (1796—1832) в своей единственной опубликованной работе «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» описал идеальную тепловую машину, позволяющую получать максимальную работу за счёт использования теплоты. Он сделал важный вывод: для получения работы недостаточно иметь только источник теплоты (нагреватель), но необходим ещё и её приёмник. Карно утверждал, что тепловые

машины совершают работу не за счёт расхода теплорода, а за счёт его перехода от горячего тела к холодному, подобно тому как падение воды с высоты приводит в движение турбину (о теплороде рассказано в статье «Тепло химических реакций»). Коэффициент же полезного действия тепловой машины зависит исключительно от разности температур нагревателя и теплоприёмника.
В 1850 г. Клаузиус на основе анализа работы Карно впервые сформулировал *второй закон термодинамики:*
Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему.
По-своему сформулировал этот закон в 1851 г. английский физик Уильям Томсон (лорд Кельвин): невозможна машина, которая «путём охлаждения моря или земли производила бы механическую работу в любом количестве, вплоть до исчерпания теплоты моря и суши, и в конце концов всего материального мира». Позднее такую гипотетическую (предполагаемую) машину назовут вечным двигателем второго рода, в отличие от вечного двигателя первого рода, который мог бы производить работу из ничего.



Уильям Томсон, лорд Кельвин.

Как видим, формулировки Клаузиуса и Кельвина накладывают определённые ограничения на использование теплоты для производства работы и обосновывают невозможность создания вечного двигателя второго рода, хотя его работа и не противоречит первому закону термодинамики (закону сохранения энергии).
Для химиков более удобны другие формулировки закона. Так, второй закон утверждает:
Энтропия изолированной системы в самопроизвольном процессе возрастает, т. е. её изменение больше нуля: $\Delta S>0$.
Иными словами, изолированная система всегда стремится достичь состояния с максимальной энтропией (максимальным беспорядком) — это и будет состояние термодинамического равновесия. То есть энтропию можно считать мерой приближения системы к равновесию.



Вечный двигатель. Старинная гравюра.

Таким образом, изменение энтропии является однозначным критерием самопроизвольности реакции, протекающей в изолированной системе:

$\Delta S>0$ — реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta S=0$ — реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta S<0$ — реакция самопроизвольно не протекает.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Итак, энтропия — мера хаотичности, беспорядка. А наиболее хаотичной формой существования вещества является газ. Поэтому если химическая



Энтропия — царица хаоса.

реакция протекает с увеличением числа молей газов в системе, то энтропия системы возрастает, и наоборот. Например, энтропия сильно увеличивается в реакции $CaCO_3=CaO+CO_2$ и уменьшается в реакции $2H_2+O_2=2H_2O$.

При протекании химической реакции кроме изменения энтропии самой системы необходимо учитывать её изменение в окружающей среде. Если систему и её окружение в совокупности рассматривать как единую изолированную систему, то, согласно второму закону термодинамики, для самопроизвольной химической реакции общее изменение её энтропии должно быть больше нуля:

$\Delta S_{общ}=\Delta S_{сист}-\Delta S_{окр}>0$.

Как же вычислить изменение энтропии окружения? Удобнее всего выразить его через свойства системы. Если количество теплоты ΔQ передаётся от системы окружению при постоянной температуре T, то изменение энтропии окружения можно рассчитать по формуле $\Delta S_{окр} = \Delta Q_{окр} /T$. В то же время теплота, покинувшая систему и перешедшая в окружающую среду при постоянном давлении, равна тепловому эффекту реакции ΔH с обратным знаком, т. е. $\Delta Q_{окр}=-\Delta H_{сист}$. Поэтому

изменение энтропии окружения $\Delta S_{окр}=-\Delta H_{сист}/T$. Таким образом, общее изменение энтропии можно выразить через свойства системы:

$\Delta S_{общ}=\Delta S_{сист}-\Delta H_{сист}/T>0$.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Полученный критерий самопроизвольного протекания реакции можно преобразовать в более удобную форму, если воспользоваться ещё одной термодинамической функцией — *энергией Гиббса,* которая обозначается буквой G и определяется как $G=H-TS$. Названа она в честь одного из основателей химической термодинамики, американского учёного Джозайи Уилларда Гиббса (1839—1903).

Преобразуем выражение $\Delta S_{общ}=\Delta S_{сист}-\Delta H_{сист}/T>0$, умножив его на $-T$. Получим:

$-T\Delta S_{общ}=-T\Delta S_{сист}+\Delta H<0$. С учётом новой функции G последнее выражение приобретает вид $-T\Delta S_{общ}=\Delta G_{сист}<0$.

Теперь критерий самопроизвольности реакции и её равновесия можно выразить через изменение энергии Гиббса системы;

$\Delta G<0$ — самопроизвольная реакция;

$\Delta G=0$ — реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta G>0$ — несамопроизвольная реакция (самопроизвольна обратная реакция).

Рассчитав ΔG химической реакции, можно, не проводя экспериментов, дать ответ о принципиальной (термодинамической) возможности (или невозможности) её протекания.

Знак ΔG, а значит, и самопроизвольность реакции зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$. (Напомним, что ΔH положительно для эндотермических реакций и отрицательно для экзотермических.)

При низких температурах произведение $T\Delta S$ часто мало по сравнению с ΔH, и в формуле $\Delta G = \Delta H-T\Delta S$ этим членом можно пренебречь. В таком случае знак ΔG определяется знаком ΔH, и самопроизвольно идут только экзотермические реакции, т. е. будет справедливым критерий Бертло—Томсена, о котором говорилось в начале этой статьи.



ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗНАКА ΔS И ΔH И ТЕМПЕРАТУРЫ

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Самопроизвольность реакции	Пример
–	+	Всегда «–»	Самопроизвольна при любых температурах	$2O_3$(г) → $3O_2$(г)
+	–	Всегда «+»	Несамопроизвольна при любых температурах	$3O_2$(г) → $2O_3$(г)
–	–	«–» при низких температурах, «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамопроизвольна при высоких температурах	$2H_2$(г) + O_2(г) → → $2H_2O$(г)
+	+	«+» при низких температурах, «–» при высоких температурах	Несамопроизвольна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2H_2O$(г) → → $2H_2$(г) + O_2(г)

ПОЙДЁТ ЛИ ВСЁ-ТАКИ РЕАКЦИЯ?

Рассмотрим реакцию $2H_2$(г)+O_2(г)→$2H_2O$(ж). Изменение стандартной энергии Гиббса для неё равно ΔG^0 = -474,38 кДж. Поскольку ΔG<<0, при нормальных условиях реакция должна протекать самопроизвольно. Известно, однако, что она в этих условиях практически не идёт. Но стоит внести в смесь подходящий катализатор (мелкодисперсную платину) или просто поднести горящую спичку, реакция произойдёт со взрывом: это гремучий газ!

Получается, что термодинамика «не знает», пойдёт ли реакция в действительности, а говорит только, что она термодинамически разрешена, т. е. в принципе возможна. Значит ли это, что термодинамические расчёты бесполезны? Конечно, нет. Если термодинамика утверждает, что какая-либо реакция термодинамически разрешена, то можно попытаться подобрать условия (подходящий катализатор или температуру) и осуществить её. Это было сделано для многих важных технологических процессов. А в том случае, когда реакция термодинамически



Джозайя Уиллард Гиббс.

запрещена, нет смысла даже искать катализатор. Проблемой изучения скоростей и механизмов химических
реакций занимается другая область физической химии — химическая кинетика.



Бронзовый памятник во влажном воздухе медленно покрывается налётом основного карбоната меди

ВРЕМЯ В ХИМИИ:

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



$(CuOH)_2CO_3$.

Золотые украшения сохраняют свою красоту и блеск веками. А вот брошенный на улице старый автомобиль спустя несколько лет превращается в груду ржавого металлолома; долька яблока уже через несколько часов покрывается бурой плёнкой; петарда, брошенная в костёр, оглушительно взрывается.

Любопытно, что с точки зрения химической термодинамики возможны все перечисленные процессы, даже окисление золота. Просто у них разные скорости. Одной реакции требуются для завершения микросекунды, другой — миллионы лет. Почему так? Термодинамика ответить бессильна: в этой теории не учитывается время. Скорости химических реакций изучает химическая кинетика. Более того, химическая кинетика даёт ключ к управлению реакцией.

Для количественной характеристики скорости реакции используют не время её протекания, а другую величину — скорость изменения количества вещества (в молях) в единице объёма. Если за время At в объёме V образовалось Δn молей молекул продукта, то среднюю скорость реакции w можно определить как

$$w = \frac{1}{V}\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{1}{V}\frac{\Delta n}{\Delta t}.$$

Когда реакция идёт при постоянном объёме, её скорость выражают через изменение молярной концентрации ($c=n/V$) любого из продуктов или исходных веществ:

$$w = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Для продукта реакции $c_2 > c_1$, в случае же исходного вещества $c_2 < c_1$ поэтому в выражение скорости ставят знак «-», чтобы величина w была положительна.



Надрезанное яблоко на воздухе быстро покрывается коричневой плёнкой органических полиоксидов.

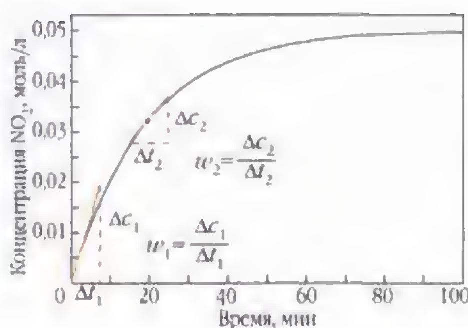
Эти формулы позволяют рассчитать среднюю скорость реакции за любой временной промежуток, если известна зависимость концентрации от времени. При стремлении At к нулю получается формула для определения скорости в конкретный момент времени, которая равна производной от концентрации по времени:

$$w = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}.$$

Так, для реакции $2N_2O_5=4NO_2+O_2$

$$w = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

(квадратными скобками обозначены молярные концентрации).
Впервые скорость реакции и её зависимость от концентрации исходных веществ исследовал в 1850 г. немецкий химик Людвиг Фердинанд Вильгельми (1812—1864), который изучал гидролиз сахарозы в присут-



Графическое определение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5. В начале реакции скорость больше, чем в середине процесса.

ствии кислоты с образованием глюкозы и фруктозы. Для определения концентрации реагентов в разные моменты времени используют различные методы — химические и физические. Например, если химическая реакция проходит с образованием газа, как растворение мела в кислоте:



$CaCO_3+2CH_3COOH=(CH_3COO)_2Ca+CO_2\uparrow+H_2O$,

то за ней удобно наблюдать, измеряя объём выделившегося газа. Когда в реакции участвует окрашенное вещество, за её ходом можно следить по изменению интенсивности окраски.
Иногда зависимость концентрации от времени определяют методом остановки реакции. Её, например, «замораживают», резко понижая температуру, и определяют, какие вещества и в каком количестве образовались к моменту остановки. Этот метод применим только для медленных

процессов. Быстрые же анализируют не останавливая, путём измерения физических свойств продуктов реакции или реагентов по ходу реакции.

ОТ ЧЕГО ЗАВИСИТ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Одна из основных задач химической кинетики -- управление скоростью реакции. Полезные реакции нужно заставить идти быстрее, а вредные — замедлить. Для этого надо знать, какие факторы влияют на их скорость.

Все химические превращения в растворе или в газовой фазе (за исключением инициируемых светом) происходят при столкновении молекул. Чем чаще молекулы встречаются, тем быстрее идёт взаимодействие. Число же столкновений, а следовательно и скорость реакции, зависит от числа молекул в единице объёма, т. е. от концентраций реагирующих веществ.

Если бы при каждом столкновении молекулы вступали во взаимодействие, все химические реакции заканчивались бы мгновенно, многие — со взрывом. На самом деле некоторые молекулы при столкновении превращаются в продукты реакции, а другие — нет. От чего это зависит?

Дело в том, что для разрыва или ослабления старых химических связей нужна энергия. Когда сталкиваются активные молекулы, которые обладают некоторым запасом энергии, они могут прореагировать. Если же энергия мала, то столкновение не приводит к реакции и молекулы разлетаются без химического превращения. Энергия молекул в свою очередь зависит от температуры. Это и есть второй важнейший фактор, определяющий скорость реакции. Подавляющее большинство реакций ускоряется с ростом температуры.

В том случае когда для реакции не требуется дополнительной энергии, т. е. все молекулы активные, она происходит при каждом столкновении. Примером служит взаимодействие двух свободных радикалов — частиц, содержащих неспаренные электроны. Скорость таких реакций почти не зависит от температуры.

Для гетерогенных реакций, т. е. таких, которые протекают на поверхности реагирующих фаз, огромное



Прибор для измерения скорости реакции растворения мела в уксусной кислоте.

значение имеет величина этой поверхности. Поэтому деревянные щепки сгорают быстрее полена такой же массы и металлические стружки растворяются в кислоте скорее, чем брусок.

Во многих случаях реакции можно ускорить или замедлить с помощью специальных веществ — *катализаторов.* Они изменяют скорость реакции, направляя её по другому, энергетически более выгодному пути, но сами в процессе не расходуются (см. статью «Всемогущий катализ»).

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

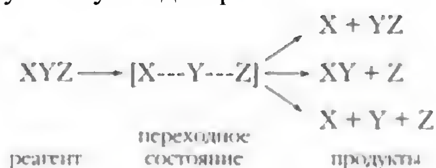
Для того чтобы количественно описать зависимость скорости от концентрации, надо понять, как «устроены» химические реакции.

Они редко бывают простыми. Как правило, реакция состоит из сложной последовательности отдельных стадий. Например, окисление фосфина подкисленным раствором перманганата калия

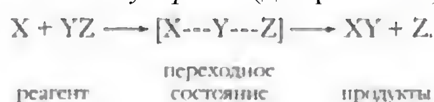
описывается ионным уравнением $5PH_3+8MnO^-_4+19H^+=5H_2PO^-_4+8Mn^{2+}+12H_2O$. В левой части уравнения — 32 частицы. Ясно, что все они не способны встретиться одновременно. Они реагируют друг с другом поочерёдно, объединяясь в промежуточные частицы, которые в свою очередь взаимодействуют с исходными веществами, образуя продукты реакции или другие промежуточные частицы.

Но процесс разделения сложной реакции на более простые не может продолжаться бесконечно. Есть такие реакции, которые уже не «упрощаются». Их называют *элементарными.*

Существует два основных типа элементарных реакций: *мономолекулярные,* когда в реакции участвует один реагент:



и *бимолекулярные* (два реагента):



К мономолекулярным относятся некоторые реакции разложения, в частности CH_3—N=N—$CH_3 \rightarrow C_2H_6+ N_2$, и *изомеризации:* $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(CH)_2$.

Пример бимолекулярной реакции — столкновение атомов водорода с молекулами хлора: $H+Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$. Это одна из стадий сложной реакции водорода с хлором, которая описывается суммарным уравнением $H_2+Cl_2=2HCl$.

Если две частицы встретились и не разлетелись сразу же, а задержались вместе на какое-то время, то с ними может столкнуться третья частица. Такое исключительно редкое «тройное столкновение» способно привести к *тримолекулярной* реакции, например $2NO+Cl_2=2NOCl$.



Чем выше концентрация соляной кислоты, тем быстрее протекает растворение в ней металлического цинка.



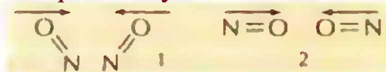
Механизм бимолекулярной реакции.

*Изомеризация — изменение строения без изменения состава молекулы.

ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ

Если реакции протекают при столкновении молекул, то скорость реакций должна напрямую зависеть от числа этих столкновений, которое можно рассчитать на основе молекулярно-кинетической теории. Число встреч двух частиц x и y в единицу времени прямо пропорционально произведению их концентраций: z=const [x] [y], где постоянная (const) зависит от температуры, массы и размера сталкивающихся частиц.

Встречи двух частиц длятся не более 10^{-12} с, частота же двойных соударений



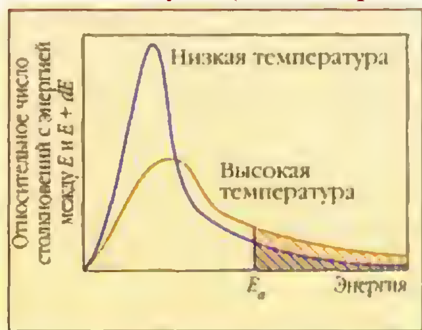
Столкновение двух молекул NO: 1 — хорошая ориентация для образования молекулы димера O=N—N=O (молекулы расположены «лицом» друг к другу); 2 — плохая ориентация («спиной» друг к другу).

между молекулами газов огромна. Так, при нормальных условиях в 1 $см^3$ воздуха происходит примерно 10^{28} столкновений молекул азота и кислорода, однако они друг с другом не взаимодействуют, поскольку не обладают достаточной для этого энергией. Для некоторых реакций имеет значение не только уровень энергии молекул, но и то, каким образом они окажутся ориентированы по отношению друг к другу в момент столкновения.

Основное уравнение теории столкновений описывает константу скорости бимолекулярной реакции с учётом всех перечисленных факторов:

$$k(T) = P(r_A + r_B)^2 \times$$
$$\times \sqrt{\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Здесь первый множитель P (пространственный) учитывает вероятность правильной ориентации молекул, второй и третий — частоту столкновений: она пропорциональна плошали сечения молекул и их средней скорости, квадрат которой пропорционален температуре и обратно пропорционален массе молекулы (r и M — радиус и молярная масса).



При повышении температуры доля молекул, энергия которых превышает значение энергии активации, быстро растёт.

Третий множитель в этой формуле учитывает долю активных молекул (E — энергия, необходимая для реакции).

Больше трёх частиц одновременно столкнуться не могут, поэтому других элементарных реакций не бывает.

Теория столкновений помогает понять, как влияет концентрация на скорость элементарных реакций. Для них эта зависимость выражается *законом действующих масс:*

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих молекул.

Этот закон экспериментально подтвердили в 1867 г, норвежские учёные — математик Като Максимилиан Гульдберг (1836—1902) и химик Петер Вааге (1833—1900), изучавшие обратимые реакции. Они доказали, что скорость реакций до установления равновесия пропорциональна «действующим массам» (как в то время называли концентрации) исходных веществ. Интересно, что Гульдберг и Вааге опубликовали свою работу на норвежском языке, и она оставалась незамеченной до тех пор, пока через 12 лет её не перевели на немецкий.

В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, закон действующих масс может иметь следующий вид:

$w=k\cdot[X]$ — для мономолекулярных,

$w=k\cdot[X]\cdot[Y]$ — для бимолекулярных,

$w=k\cdot[X]\cdot[Y]\cdot[Z]$ — для тримолекулярных реакций.

Коэффициент пропорциональности k между скоростью и произведением концентраций называют *константой скорости*. Эта величина не зависит от концентраций, но на неё влияют температура и природа реагирующих веществ.

Сумму показателей степеней при концентрациях веществ называют *общим порядком реакции*. Показатели степеней при концентрациях в законе действующих масс равны единице только в случае элементарных реакций. Мономолекулярные реакции имеют первый порядок, бимолекуляр-

ЭКСПОНЕНТА И ГИПЕРБОЛЫ

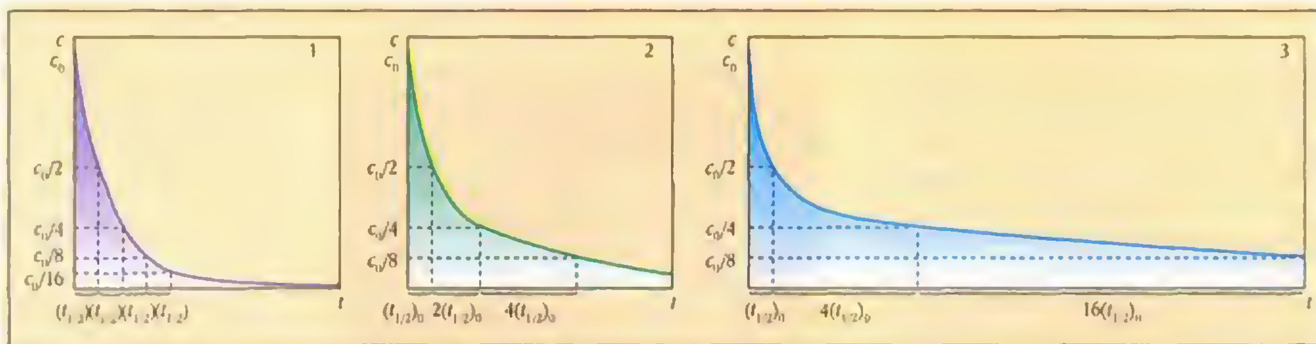
Зависимость концентрации реагента с от времени t для реакции первого порядка A→P описывается формулой $c=c_0e^{-kt}$ (c_0 — начальная концентрация исходного вещества A, $к$ — константа скорости реакции). Такая формула называется экспоненциальной, а соответствующая кривая — экспонентой (спадающей). Для реакции второго порядка A+B→P (в простейшем случае равенства концентраций реагентов A и B) скорость описывается уравнением $w=dc/dt=-кc^2$ (знак «минус» показывает, что концентрация уменьшается со временем). Интегрирование этого уравнения дает иную зависимость концентрации реагента A (или B) от времени: $1/c-1/c_0=kt$, а соответствующая кинетическая кривая имеет гиперболическую зависимость (см. рисунок). Для реакций первого порядка период полупревращения $t_{1/2}$ — величина постоянная: $t_{1/2}=\ln 2/к$.

А вот для реакций второго порядка период полупревращения зависит от исходной концентрации. Действительно, подставляя в формулу $c=0{,}5c_0$ и $t=t_{1/2}$, получим: $t_{1/2}=1/kc_0$. То есть по мере протекания реакции и уменьшения концентрации период полупревращения все время увеличивается.

Для реакции третьего порядка A+B+C →P зависимость скорости от концентрации, т. е. дифференциальная форма кинетического уравнения задаётся формулой $w=dc/dt=-кc^3$ (при равных концентрациях всех исходных реагентов), а зависимость концентрации от времени (интегральная форма кинетического уравнения) описывается формулой $1/c^2-1/c_0^2=2kt$. Время полупревращения для такой реакции равно $3/(2кc_0^2)$. Кинетические кривые для реакций второго и третьего порядков приведены на рисунке.

Реакции второго и третьего порядков вначале могут идти быстро, но потом они резко замедляются, поскольку их скорость падает пропорционально соответственно квадрату и кубу концентрации. Это можно наглядно показать на таком примере. Пусть реакция считается законченной, когда израсходуется 99 % исходных веществ. Для реакции первого порядка время достижения 99-процентной степени превращения (когда $c=0{,}01c_0$) равно $-\ln 0{,}01/k$, как нетрудно подсчитать по формуле $c=c_0e^{-kt}$. Следовательно, время окончания реакции больше времени полупревращения в $-\ln 0{,}01/\ln 2=6{,}4$ раза. Реакция второго порядка закончится за время $99/кc_0$, что больше времени полупревращения уже в 99 раз. Для реакции же третьего порядка время её завершения равно $9999/2kc^2_0$, а это в 3333 раза больше, чем время полупревращения!

Поэтому когда реакция третьего (и вообще высокого) порядка проходит на значительную глубину, может показаться, что она перестала идти...



Кинетические кривые для реакции первого (1), второго (2) и третьего (3) порядков.

ные — второй, тримолекулярные — третий. Часто «докопаться» до элементарной стадии химического процесса очень непросто, и общий порядок реакции устанавливают экспериментально, определяя вид зависимости скорости реакции от концентрации данного реагента. Для процессов, механизм которых известен, можно также математически рассчитать общий порядок реакции, но это довольно сложная задача.

Чтобы найти зависимость концентраций реагентов от времени, на-
до решить дифференциальное уравнение. Например, все реакции первого порядка описываются дифференциальным уравнением $-dc/dt=kc$, где c — текущая концентрация вещества. Это уравнение имеет точное решение $c(t) = c_o{\cdot}e^{-kt}$ (e=2,71828... — основание натуральных логарифмов, c_0 — концентрация при t=0).

В реакциях первого порядка концентрация вещества убывает по экспоненциальному закону: за равные промежутки времени распадается равная доля вещества. Так, за время,

равное $t_{1/2}$=ln2/k, всегда распадается ровно половина, поэтому $t_{1/2}$ называют *периодом полупревращения* вещества (см. дополнительный очерк «Экспонента и гиперболы»).

СКОРОСТЬ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Даже по самому простому уравнению реакции нельзя сказать, является ли она элементарной или нет. Реакцию иода с водородом $H_2+I_2=2HI$ долгое время считали элементарной, потому что её скорость описывалась уравнением $w = k[H_2][I_2]$, характерным для бимолекулярных реакций. Но потом выяснилось, что реакция эта сложная и состоит по меньшей мере из трёх элементарных. На первой стадии молекула иода при нагревании распадается на атомы: $I_2 \xrightarrow{k1} 2I$. Атомы могут либо опять превратиться в молекулу иода: $2I \xrightarrow{k2} I_2$, либо столкнуться с молекулой водорода и образовать две молекулы иодоводорода: $2I+H_2 \xrightarrow{k3} HI$

Совокупность элементарных стадий, составляющих сложную реакцию, называют *механизмом реакции.* С учётом трёхстадийного механизма реакции иода с водородом её скорость определяется формулой

$$w = \frac{k_1k_3}{k_2}\cdot[H_2][I_2];$$

при этом общая константа скорости (её обычно называют экспериментальной или эффективной) выражается через константы скоростей элементарных стадий. Мы видим, что два разных механизма реакции —- одностадийный и трёхстадийный — дают одинаковую зависимость скорости от концентрации реагентов. И чтобы понять, какой же механизм работает в действительности, нужны дополнительные экспериментальные данные. Исследование механизмов химических реакций — основная задача химической кинетики (так называемая обратная задача). Для изучения механизма реакции прежде всего экспериментально определяют зависимость скорости этой реакции от концентраций реагентов, т. е. порядок реакции по каждому реагенту. Затем предлагают пробный механизм и для него теоретически находят зависимость скорости от концентрации (решают так

называемую прямую задачу). Если теоретическая зависимость совпадает с экспериментальной, механизм, возможно, подобран правильно, если нет — предлагают другой.

Многие сложные реакции включают большое количество (до нескольких десятков) элементарных стадий, каждая из которых описывается своим кинетическим уравнением. В таких случаях зависимость скорости от концентрации может оказаться очень сложной. Ситуация упрощается, если какая-либо из этих стадий протекает намного медленнее остальных. Тогда вступает в силу один из важных принципов кинетики — *принцип лимитирующей стадии:* скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) элементарной стадии.

Его ещё называют принципом бутылочного горлышка, узкого места, тормоза и т. д. — по бытовым аналогиям лимитирующей стадии. Действительно, если вода выливается через систему отверстий, то скорость всего процесса будет определяться скоростью её прохождения через самое узкое отверстие. Средняя скорость автомобиля на оживлённой магистрали зависит от скорости движения через «пробки» — места, где скапливается



много машин. Если взвод солдат бежит кросс, то результат взвода определяется скоростью бега самого медлительного бойца. Этот принцип часто позволяет выразить скорость сложной реакции через скорости одной или нескольких элементарных стадий.

В общем случае для сложных реакций тоже можно сформулировать закон действующих масс

Скорость сложной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих молекул, возведённых в некоторые степени.

Например, для реакции $A+B\rightarrow P$ $w=k[A]^x[B]^y$. Показатели степени *x* и *y,* которые называют порядками по веществам A и B, в общем случае никак не связаны с коэффициентами в уравнении реакции. Эти числа могут быть положительными, отрицательными или дробными. Большое разнообразие порядков характерно для гетерогенных реакций. Так, реакция разложения стибина SbH_3 на поверхности сурьмы имеет порядок 0,6, а реакция окисления CO кислородом на поверхности платины $2CO+O_2=2CO_2$ — отрицательный (минус первый) порядок по CO: $w=k[O_2]/[CO]$, т. е. при увеличении концентрации CO скорость реакции уменьшается.

Необычный — дробный или отрицательный — порядок реакции однозначно указывает на её сложный механизм. Но иногда порядок сложной реакции может совпадать с коэффициентами в уравнении, как, например, для рассмотренной нами реакции иода с водородом.

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ТЕМПЕРАТУРА

Большинство химических и биохимических процессов с ростом температуры заметно ускоряются. Так, мясо при комнатной температуре испортится гораздо скорее, чем в холодильнике. В странах с влажным тропическим климатом фрукты созревают раньше, а машины ржавеют быстрее, чем в северных широтах. Железо не реагирует с холодной концентрированной серной кислотой, но растворяется в горячей.

Этот эффект ещё в XIX в. был описан с помощью эмпирического (т. е. выведенного из опытных данных) *правила Вант-Гоффа:*

Скорость многих реакций при нагревании на 10 °С увеличивается в 2—4 раза.

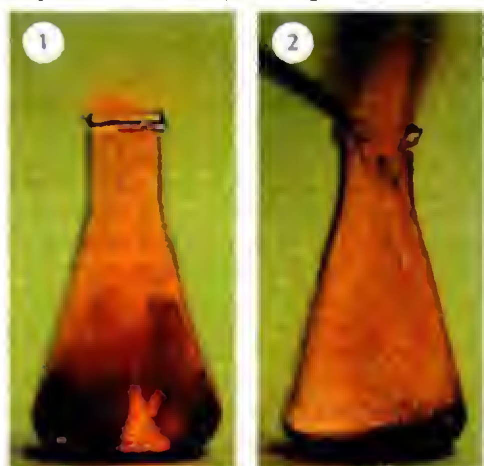
Так, при повышении температуры с 30 до 40 °С скорость гидролиза сахарозы в присутствии кислоты возрастает в 3,9 раза.

Математически правило Вант-Гоффа можно записать в виде степенной зависимости:

$$w(T_2)/w(T_1) = \gamma^{(T_2-T_1)/10},$$



Скорость реакции сильно зависит от температуры. В холодном климате химические реакции, обусловливающие созревание яблок, протекают гораздо медленнее, чем в жарком.



Взаимодействие сурьмы с бромом:
1 — при комнатной температуре;
2 — при нагревании.

где γ — температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при нагревании на 10 °С (или, что одно и то же, на 10 К).

Однако правило Вант-Гоффа справедливо лишь при небольшом изменении температуры и далеко не для всех реакций. Гораздо более точно описывает температурные эффекты в химической кинетике *уравнение Аррениуса для* константы скорости:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_A/(RT)},$$

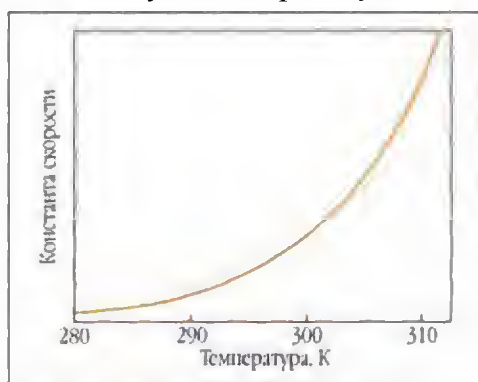
где A и E_A — постоянные величины, которые не зависят от температуры, а определяются только природой реагирующих веществ; R — универсальная газовая постоянная. Температура T в уравнении Аррениуса измеряется по шкале Кельвина. Последний сомножитель равен доле активных молекул,

энергия которых больше некоторого порогового значения E_A. Величину E_A называют *энергией активации.* Доля молекул, имеющих энергию большую чем E_A, быстро растёт с увеличением температуры. Энергию активации реакции можно определить экспериментальным путём, если измерить зависимость константы скорости (или самой скорости) от температуры.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химия — наука не только экспериментальная, но и теоретическая. Можно ли теоретически рассчитать скорость реакции и предсказать скорости новых, ещё неизвестных реакций?

Ни один из химических процессов не протекает мгновенно. В любом случае между реагентами и продуктами существует некое промежуточное образование — так называемое *переходное состояние,* или *переходный (активированный) комплекс,* в котором некоторые связи ослаблены или усилены по сравнению с реагентами. Можно считать, что переходное состояние — это конфигурация атомов, соответствующая переходу от



Константа скорости химической реакции быстро возрастает с повышением температуры.



Энергия частицы, участвующей в химической реакции, меняется подобно тому, как это происходит у шара для гольфа, катящегося по неровной поверхности игрового поля и попадающего в лунку. Своеобразной энергетической «лункой» для частицы является образование устойчивого продукта реакции.

КОГДА СОСТАРЯТСЯ ПОКРЫШКИ?

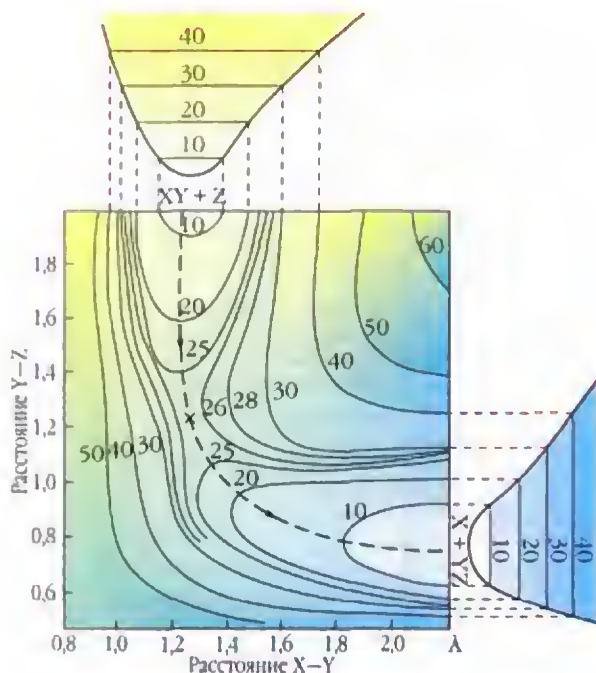
Срок хранения автомобильных покрышек при температуре 20 °C — 5 лет, а при температуре 10 °C — 13 лет. Сколько лет можно хранить покрышки при 5 °C?

Средняя скорость старения резины обратно пропорциональна сроку хранения. Следовательно, при охлаждении с 20 до 10 °С скорость старения уменьшится в 13/5=2,6 раза. Это означает, что температурный коэффициент у = 2,6. При охлаждении ещё на 5 °С скорость реакции упадёт в $\gamma^{1/2}$ *в* $\gamma^{1/2}$=1,6 раза:

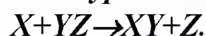
$w(10\ °C)/w(5\ °C) = \gamma^{(10-5)/10} = \gamma^{1/2} = 1,6$.

В такое же число раз возрастёт срок хранения покрышек, который в этом случае составит уже 13•1,6=21 год.

123

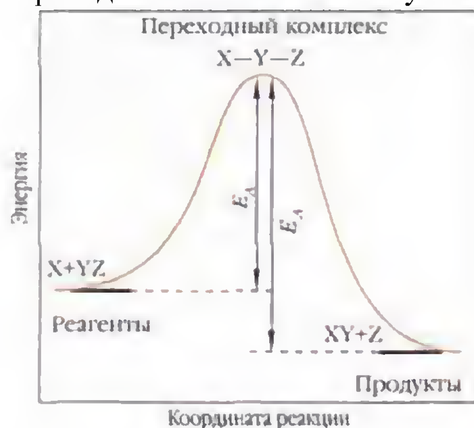


Контурная карта поверхности потенциальной энергии для реакции



X+YZ→XY+Z.

исходных веществ к продуктам в элементарной реакции. А можно выразиться ещё проще: переходное состояние — это уже не реагенты, но ещё не продукты.



Энергетическая кривая, показывающая изменение энергии ядер в ходе химической реакции.

ПОЧЕМУ УСТАРЕЛО ПРАВИЛО

В школьных учебниках зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа. Однако в подавляющем большинстве изданий по физической химии это правило даже не

упоминается или же отмечается, что оно носит весьма приближённый характер и представляет чисто исторический интерес.

Дело в том, что для очень многих реакций правило Вант-Гоффа не выполняется. Так, для реакции атомов водорода с этаном $H+C_2H_6=H_2+C_2H_5$ энергия активации *E*=40,6 кДж/моль. Расчёт по формуле Аррениуса даёт ускорение в 1,69 раза при повышении температуры от 300 до 310 К (27— 37 °С) и только в 1,04 раза при повышении температуры от 1090 до 1100 К (817—827 °С), так что при высоких температурах скорость этой реакции от температуры практически не зависит. Для реакции присоединения атомов водорода к этилену $H+C_2H_4=C_2H_5$ с низкой энергией активации (£ = 3,4 кДж/моль) скорость увеличится

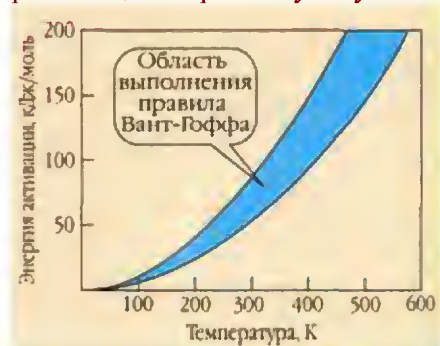
только в 1,8 раза при повышении температуры от 453 до 463 К (180—190 °С). Если же рассмотреть реакцию $C_2H_6+C_2H_4=2C_2H_5$ с высокой энергией активации (*E*=251 кДж/моль), то для неё точно такое же повышение температуры (от 180 до 190 °С) вызовет увеличение скорости уже в 4,6 раза.

Эти простые расчёты находятся в явном противоречии с правилом Вант-Гоффа. Возникает вопрос: откуда же это правило взялось, если оно неверно, и для чего оно вообще нужно? Ответ неожиданный: правило на самом деле почти всегда справедливо, если реакцию изучают... в школьном химическом кружке. Ведь с помощью простого оборудования, имеющегося в кабинете химии, можно изучать скорости далеко не всех реакций, а только таких, которые идут не слишком быстро и не очень медленно.

Действительно, если реакция заканчивается, положим, за одну-две секунды, за ней просто невозможно уследить «невооружённым глазом». Если же она протекает месяцами, а порой и годами, то чувствительности школьного оборудования не хватит, чтобы заметить изменение со временем концентрации

реагентов. А вот когда реакция завершается за один-два часа, её удобно измерять, например, методом отбора проб. Из реакционной смеси периодически, допустим через каждые пять или десять минут, отбирают с помощью пипетки или шприца небольшую пробу и определяют в ней концентрацию исходных веществ или продуктов реакции.

Именно так и работали химики во времена Вант-Гоффа. И изучали они кинетику только таких реакций, которые идут с удобной для измерения скоро-

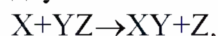


Соотношение между энергией активации и температурой, при котором выполняется правило Вант-Гоффа.

В простейшей модели химической реакции атомные ядра представляют твёрдыми шариками, которые движутся по законам классической механики. Химики, изучая «шаг за шагом» сближение и взаимодействие молекул, могут изобразить на бумаге или воссоздать на экране компьютера некую особую поверхность, называемую *поверхностью потенциальной энергии,* которая отражает зависимость общей энергии взаимодействия всех ядер и электронов химической системы от всех межъядерных расстояний. Минимумы на поверхности соответствуют устойчивым состояниям реагентов и продуктов реакции, а область вблизи максимума (точки перевала) — переходному

состоянию. Разность между максимумом и энергией исходных веществ — это энергия активации прямой реакции. Разность между максимумом и энергией продуктов —
энергия активации обратной реакции. Разность между энергиями исходных веществ и продуктов равна тепловому эффекту реакции.

Поверхности потенциальной энергии обычно многомерны, т. е. зависят от многих переменных, поэтому их трудно представить наглядно. Исключение — случай линейного столкновения атома и двухатомной молекулы:



$X+YZ \rightarrow XY+Z$,

когда энергия зависит только от двух межъядерных расстояний: X—Y и Y—Z. Для такой реакции поверхность потенциальной энергии имеет достаточно простой вид. Дня химической кинетики важна не вся энергетическая поверхность, а лишь небольшой её участок вблизи наиболее вероятной траектории изменения энергии ядер. Эту траекторию называют *координатой химической реакции.*
стью. Если реакция имела небольшую энергию активации и шла слишком быстро, для её замедления температуру понижали. Если же, наоборот, надо было изучить скорость реакции с высокой энергией активации, температуру повышали, чтобы реакцию ускорить до «удобного» значения. В обоих случаях как бы сами собой получались определённые соотношения между энергией активации и температурой — такие, при которых выполняется правило Вант-Гоффа.

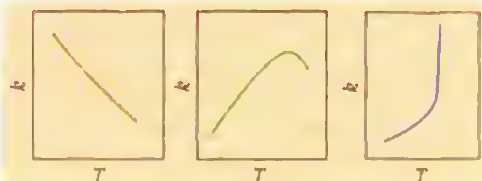
Эти соотношения наглядно представлены на графике: значения энергии активации и температуры, соответствующие правилу Вант-Гоффа, располагаются между двумя ветвями параболы. Если для какой-либо реакции они окажутся под нижней ветвью, такая реакция будет ускоряться меньше чем в 2 раза при повышении температуры на 10 °С, а если над верхней — реакция ускорится более чем в 3 раза.

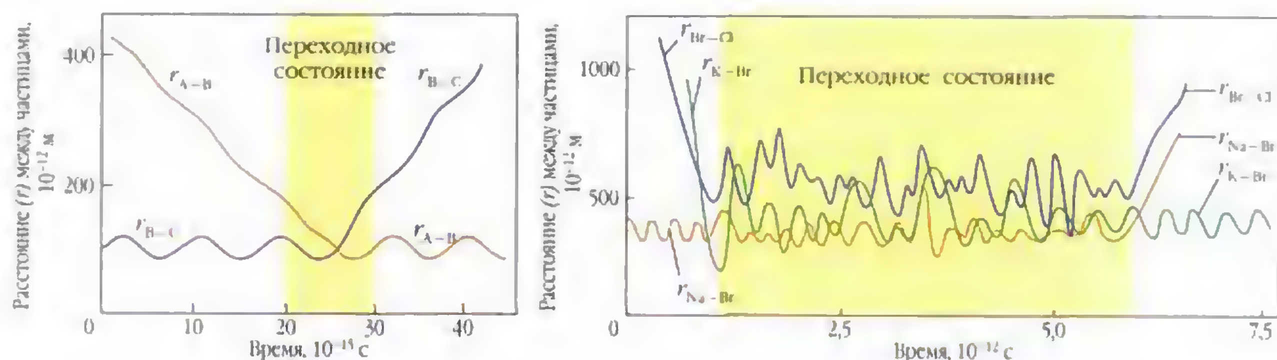
В настоящее время экспериментальная техника позволяет изучать как исключительно быстрые, так и очень медленные химические реакции, для которых температурный коэффициент может быть и намного меньше 2, и значительно больше 3. Поэтому правило Вант-Гоффа современным химикам не нужно.

НЕОБЫЧНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Некоторые реакции проявляют аномальные температурные эффекты. Например, скорость биохимических реакций, катализируемых ферментами, зависит от температуры следующим образом. Вплоть до некоторой критической температуры скорость ферментативной реакции увеличивается в соответствии с уравнением Аррениуса, а затем происходит денатурация фермента (нарушение его природной конфигурации), он теряет каталитические свойства, и скорость реакции уменьшается. Это приводит, в частности, к тому, что у больных людей при высокой температуре биохимические процессы в организме протекают не так, как при нормальной.

Существуют и реакции, скорость которых уменьшается при нагревании. Так, реакция $2NO+O_2=2NO_2$ протекает в две стадии, первая из которых обратима: $2NO \leftrightarrow (NO)_2$; $(NO)_2+O_2 \rightarrow 2NO$,. Константа скорости второй реакции, как это обычно и бывает, увеличивается с ростом температуры. Но вот концентрация продукта первой реакции — димера $(NO)_2$ — при нагревании падает. Концентрация димера уменьшается быстрее, чем константа скорости второй реакции, поэтому суммарная скорость всего процесса при нагревании уменьшается.





Классические траектории движения ядер. Области существования переходного комплекса выделены цветом. Слева — модельная реакция A+BC→AB+C. Атом A сталкивается с колеблющейся молекулой BC, при этом образуются колеблющаяся молекула AB и атом C. Справа — реальная реакция KCl+NaBr→KBr + NaCl.



Полутяжёлая вода — вода, в состав молекулы которой входит один атом водорода и один атом дейтерия.

ОТ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ — К УПРАВЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

Химия не только изучает окружающий мир, но и активно видоизменяет его, создавая новые материалы, процессы и реакции. В этом смысле современная химическая кинетика пока делает только самые первые шаги. После того как были достигнуты определённые успехи в экспериментальном и теоретическом изучении элементарных реакций, исследователи задались вопросом: как можно управлять химической реакцией, т. е. в идеале проводить её по заранее запланированному пути и с заданной скоростью?

Для решения этой задачи надо знать различные **пути** реакции, т. е. иметь в своём распоряжении всю информацию о многомерной поверхности потенциальной энергии. Подобные расчёты довольно сложны даже для таких реакций, в которых участвует всего несколько атомов.

С другой стороны, химики научились произвольно изменять направление некоторых реакций. Так, используя определённую последовательность лазерных импульсов, удалось осуществить полностью контролируемую диссоциацию молекулы *полутяжёлой воды* HOD по любому из двух направлений:



Получается, что в молекуле с двумя химическими связями можно по желанию разорвать любую из них.

Этот результат на первый взгляд выглядит очень простым, однако он означает начало развития нового направления в химической кинетике — химии отдельных связей. Наверное, пройдёт ещё немало времени, прежде чем технику выборочного разрыва или образования отдельных связей применят на практике в химическом синтезе. Однако первый шаг уже сделан, и можно надеяться, что

лазерное управление химическими реакциями когда-нибудь станет общедоступной технологией. И она позволит синтезировать химические соединения, которые нельзя получить обычными методами, либо направлять сложную реакцию по нужному пути.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

КОГДА РЕАКЦИЯ ОСТАНАВЛИВАЕТСЯ

Если смешать растворы кислоты и щёлочи, образуются соль и вода, например:

$HCl+NaOH=NaCl+H_2O$. Если же попытаться провести реакцию хлорида натрия с водой, то никаких изменений не обнаружится. В подобных случаях говорят, что реакция кислоты со щёлочью *необратима,* т. е. обратный процесс не идёт, во всяком случае, при комнатной температуре в водном растворе. (Последняя оговорка необходима, так как, действуя на хлорид натрия перегретым водяным паром при 500 °С и давлении 10 атм, можно провести обратную реакцию — гидролиз NaCl, при которой пар будет уносить летучий хлороводород, оставляя твёрдую щёлочь:

$NaCl+H_2O \xrightarrow{t^\circ} NaOH+HCl$.) Практически необратимы при комнатной температуре очень многие реакции:

$H_2+Cl_2=2HCl$; $2H_2+O_2=2H_2O$ и др. Для обозначения *обратимых* процессов договорились использовать символ «$\leftrightarrow$» вместо знака равенства.

Большое число реакций обратимы уже в обычных условиях. Так, если попытаться нейтрализовать щёлочью раствор очень слабой синильной кислоты HCN, окажется, что реакция нейтрализации, как говорят химики, до конца не идёт, и раствор имеет сильнощелочную среду. Это означает, что реакция $HCN + NaOH \leftrightarrow NaCN+H_2O$ обратима, т. е. её продукты, взаимодействуя друг с другом, частично переходят в исходные соединения.

В конце XIX в. немецкий химик Макс Боденштейн (1871 — 1942) детально изучил процессы образования и термической диссоциации иодоводорода: $H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$. Изменяя температуру, он мог добиться преимущественного протекания только прямой или только обратной реакции, но в общем случае обе реакции шли одновременно в противоположных направлениях. Подобных примеров множество. Один из самых известных — реакция синтеза аммиака: $3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Многие реакции между органическими веществами также не идут до конца.

Как узнать: обратима данная реакция (при определённых условиях) или нет? Подобно многим другим понятиям в химии, понятие обратимости достаточно условно. Обычно необратимым считают химический процесс, после завершения которого концентрации исходных веществ настолько малы, что их не удаётся обнаружить (конечно, это зависит от чувствительности методов анализа). При изменении внешних условий, прежде всего температуры и давления, необратимая реакция может стать обратимой, и наоборот.

Рассмотрим в общем виде обратимую реакцию $A+B \leftrightarrow C+D$. Если предположить, что прямая и обратная реакции проходят в одну стадию, то скорости этих реакций будут прямо пропорциональны концентрациям реагентов: скорость прямой реакции $w_1 = k_1[A][B]$, скорость обратной реакции $w_2=k_2[C][D]$ (см. статью «Время в химии: скорость химических реакций»). Очевидно, что по мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ А и В снижаются, соответственно, уменьшается и скорость прямой реакции. Скорость же обратной реакции, которая в начальный момент времени равна нулю



Яркий пример динамического равновесия — природный водоём. Хотя из озера Байкал вытекает река Ангара и вода с его поверхности постоянно испаряется, уровень воды в озере не понижается многие десятки лет — озеро подпитывается атмосферными осадками, реками и водами подземных источников.

127

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ — РЕАКЦИЯ ПРОДОЛЖАЕТСЯ!

Доказать протекание прямой и обратной реакций после достижения равновесия можно множеством способов. Так, если в равновесную смесь водорода, азота и аммиака ввести немного изотопа водорода — дейтерия, то чувствительный анализ сразу обнаружит присутствие дейтерия в молекулах аммиака. И наоборот, если ввести в систему немного дейтерированного аммиака NH_2D, дейтерий тут же появится в молекулах исходного вещества в виде HD и D_2.

Простой, но весьма эффектный опыт провёл сотрудник химического факультета МГУ В. С. Гурман в 50-х гг. XX в. Он помешал серебряную пластинку в раствор нитрата серебра, при этом, как и следовало ожидать, никаких изменений не наблюдалось. Затем в раствор вводилось ничтожно малое количество $AgNO_3$, содержащего радиоактивные атомы серебра. И серебряная пластинка становилась радиоактивной! Ни споласкивание её водой, ни промывание соляной кислотой радиоактивность не «смывали», помогали только травление азотной кислотой или механическая обработка поверхности мелкой наждачной бумагой. Объяснить результат эксперимента можно единственным образом: между металлом и раствором непрерывно происходит обмен атомами серебра, т. е. в системе идёт обратимая реакция Ag (тв)-e$\leftrightarrow Ag^+$ (раств). Поэтому при добавлении радиоактивных ионов Ag^+ к раствору они «внедрялись» и в пластинку в виде нейтральных, но по-прежнему радиоактивных атомов.

Таким образом, равновесными бывают не только химические реакции между газами или растворами, но и процессы растворения металлов, осадков. Например, твёрдое вещество быстрее всего растворяется, когда его помешают в чистый
растворитель, т. е. когда система далека от
равновесия, в данном случае — от насыщенного раствора. Постепенно скорость растворения снижается, и одновременно увеличивается скорость обратного процесса — перехода вещества из раствора в кристаллический осадок. Наконец раствор становится насыщенным, и система достигает состояния равновесия: теперь скорости растворения и кристаллизации равны, а масса осадка со временем не меняется.

(продукты C и D ещё не образовались), постепенно увеличивается. Рано или поздно наступит момент, когда скорости обеих реакций сравняются. После этого концентрации всех веществ — A, B, C и D — не будут изменяться со временем (такие концентрации называются *равновесными).* Это значит, что реакция достигла *положения равновесия.* Но в отличие от механического равновесия, при котором всякое движение прекращается, при химическом равнове-



Между осадком вещества и его насыщенным раствором существует химическое равновесие: часть вещества из осадка непрерывно переходит в раствор, а из раствора — в осадок. Количество осаждённого вещества и концентрация раствора при этом не меняются.

сии обе реакции — и прямая, и обратная — продолжают идти. Просто скорости их равны, и потому кажется, что никаких изменений в системе не происходит.

Важнейший параметр, характеризующий обратимую химическую реакцию, — *константа равновесия* $K_{равн}$. Запишем для реакции $A+B \leftrightarrow C+D$ (предполагается, что она элементарная) условие равенства скоростей прямой и обратной реакций в состоянии равновесия:

$$k_1[A]_{равн}[B]_{равн} = k_2[C]_{равн}[D]_{равн}.$$

Отсюда

$$[C]_{равн}[D]_{равн}/[A]_{равн}[B]_{равн} = k_1/k_2 = K_{равн}.$$

Итак, при равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагентов постоянно, если постоянна температура (поскольку константы скорости k_1 и k_2 и, следовательно, константа равновесия $K_{равн}$ зависят от температуры).

Если в реакции участвуют несколько молекул исходных веществ и образуется несколько молекул продукта (или продуктов), концентрации веществ в выражении для константы равновесия (но не констант скорости!) возводятся в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам. Так, для реакции $3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ выражение для константы равновесия записывается в виде $K_{равн}=[NH_3]^2_{равн}/[H_2]^3_{равн}[N_2]_{равн}$.

Константы равновесия часто считают размерными величинами. Размерность константы зависит от конкретной реакции. Например, для реакции $3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ размерность константы

$$\frac{(\text{моль/л})^2}{(\text{моль/л})^3 \cdot (\text{моль/л})} = \text{л}^2/\text{моль}^2,$$

а вот для реакции $H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$ константа равновесия не имеет размерности.

Если реагенты — газообразные соединения, то вместо концентра-

ций для записи константы равновесия обычно используют давления; очевидно, что численное значение константы при этом другое. Следует отметить, что приведённый здесь метод вывода константы равновесия, основанный на скоростях прямой и обратной реакций, применим только в случаях самых простых процессов, так как для сложных зависимость скорости от концентрации может быть неизвестна.

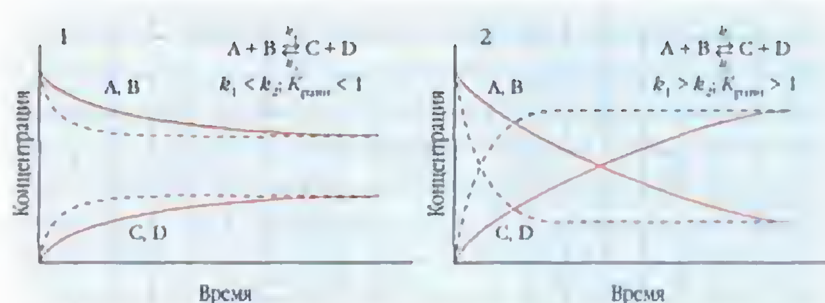
Большая величина $K_{равн}$ означает, что числитель намного превышает знаменатель, т. е. продуктов значительно больше, чем исходных веществ. В этом случае химики говорят, что равновесие реакции сдвинуто вправо. Соответственно, при малых значениях $K_{равн}$ прямая реакция протекает в незначительной степени — равновесие сдвинуто влево. Введение катализатора не сдвигает

положение равновесия, а только ускоряет его достижение (поскольку катализатор в равной мере ускоряет и прямую, и обратную реакцию). Графики, показывающие, как система приближается к равновесию, называются *кинетическими кривыми.*

Чтобы предсказать возможность протекания реакции $aA-bB\leftrightarrow cC+dD$ в данном направлении, необходимо определить знак изменения свободной энергии Гиббса ΔG (см. статью «Быть или не быть реакции? Химическая термодинамика»). В курсе физической химии выводится уравнение, связывающее ΔG со стандартным значением изменения энергии Гиббса (АС) и концентрациями всех реагентов:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}.$$

Если $\Delta G<0$, реакция пойдёт слева направо, если $\Delta G>0$ — справа налево, а при достижении равновесия $\Delta G=0$. В последнем случае формулу можно переписать в виде $\Delta G^0=-RT\ln K_{\text{равн}}$. Это позволяет без проведения многочисленных и сложных экспериментов вычислять значения $K_{\text{равн}}$ для разнообразных химических реакций и, соответственно, рассчитывать равновесные концентрации исходных веществ и продуктов.



Кинетические кривые:
1 — если $k_1<k_2$,
то К $_{равн}<1$, равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ;
2 — если $k_1>k_2$,
то К $_{равн}>1$, равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции. Пунктиром показано приближение к равновесию в присутствии катализатора.
В редком случае, когда $k_1=k_2$
$K_{равн}=1$), кинетические кривые для исходных веществ и продуктов сольются.

Возможность подобных расчётов стала важнейшим успехом химической термодинамики.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

В 1884 г. французский физикохимик и металловед Анри Луи Ле Шателье (1850—1936) сформулировал общий принцип смещения химического равновесия:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие (изменять температуру, давление, концентрации веществ), то положение равновесия смещается в такую сторону, чтобы ослабить внешнее воздействие.

Система как бы стремится противостоять изменению внешних условий. Когда, например, температуру равновесной смеси повышают, сама система, конечно, не может ослабить внешний нагрев. Однако равновесие в системе смещается таким образом, что для нагревания её до определённой температуры требуется уже большее количество теплоты. А именно: сдвиг равновесия идёт в сторону эндотермической реакции (протекающей с поглощением теплоты).

Если в левой и правой частях уравнения имеется неодинаковое число молекул газообразных веществ, то равновесие в такой системе можно сместить и путём изменения давления. (Это происходит даже



Анри Луи Ле Шателье.
129

РАССЧИТЫВАЕМ КОНЦЕНТРАЦИЮ КИСЛОТЫ

Константы равновесия определены для очень многих реакций. В большинстве случаев известно и то, как изменяется величина $K_{равн}$ в зависимости от температуры. Располагая значением константы равновесия при данной температуре и зная, сколько каких веществ имеется в начальный момент, можно рассчитать концентрации всех компонентов равновесной смеси. В качестве примера рассмотрим реакцию диссоциации в растворе уксусной кислоты: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$. Пусть c_0 — исходная концентрация кислоты. Очевидно, что при равновесии (здесь оно достигается исключительно быстро) $[CH_3COOH]_{равн} = c_0 - [H^+]_{равн}$ и $[CH_3COO]_{равн} = [H^+]$. Тогда для константы равновесия можно записать уравнение

$K_{равн} = [CH_3COO^-]_{равн}[H^+]_{равн}/(c_0 - [H^+]_{равн}) = [H^+]^2_{равн}/(c_0 - [H^+]_{равн})$.

Решая это квадратное уравнение (и опуская для простоты обозначение «равн»), получаем два решения:

$$[H^+] = (-K + \sqrt{K^2 + 4Kc_0})/2 \text{ и } [H^+] = (-K - \sqrt{K^2 + 4Kc_0})/2.$$

Выбираем первое, поскольку очевидно, что второе решение не имеет физического смысла: концентрация не может быть отрицательной величиной.

Уксусная кислота относится к слабым кислотам; при комнатной температуре для реакции её диссоциации $K_{равн} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, т. е. равновесие сдвинуто влево — в сторону недиссоциированных молекул. Поэтому выведенную формулу для расчёта концентрации ионов водорода можно заметно упростить. Действительно, для малых K концентрация молекул кислоты при диссоциации практически не уменьшается, так что $c_0 = [H^+]$. При этом выражение для константы равновесия запишется в виде $K = [H^+]^2/c_0$, откуда

$$[H^+] = \sqrt{Kc_0}.$$

Например, если концентрация уксусной кислоты равна 1 моль/л,

$$[H^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5}} = 0{,}0042 \text{ моль/л},$$

т. е. продиссоциировала очень малая часть молекул. С разбавлением кислоты разница между её концентрацией и концентрацией ионов водорода становится не такой большой. Так, при $c_0 = 0{,}01$ моль/л

$$[H^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 0{,}00042 \text{ моль/л}.$$

Формулы для константы равновесия сложных реакций оказываются значительно более громоздкими, причём из них не всегда можно вывести аналитические выражения для расчёта концентраций (например, если получается уравнение пятой степени). Тем не менее расчёт концентраций при использовании компьютерных программ не представляет каких-либо трудностей.

при неизменной константе равновесия, которая зависит только от температуры.) При повышении давления равновесие смещается в ту сторону, где число молекул газов меньше (и таким способом система «противодействует» внешнему давлению); при понижении давления равновесие смещается в обратную сторону. Когда число молекул газов в ходе реакции не меняется, давление не будет влиять на положение равновесия. В качестве примера можно привести реакции H_2+Br_2(г) ↔2HBr; CO+H_2O(г) ↔CO_2+H_2 и др. Для рассмотренной ранее реакции синтеза аммиака повышение давления смещает равновесие в сторону меньшего числа молекул, т. е. в сторону NH_3.

Пример противоположного влияния температуры и давления на положение равновесия — промышленная реакция дегидрирования (отщепления водорода) циклогексана с образованием бензола: C_6H_{12} ↔C_6H_6+3H_2. Её проводят в газовой фазе в присутствии катализатора.

Реакция идёт с затратой энергии (т. е. она эндотермическая), но с увеличением числа молекул. Поэтому влияние температуры и давления на неё будет прямо противоположным тому, которое наблюдается в случае синтеза аммиака. То есть увеличению равновесной концентрации бензола в смеси способствует повышение температуры и понижение давления, Вот почему в промышленности реакцию проводят при невысоких давлениях (2—3 атм) и высоких температурах (450—500 °С). Здесь повышение температуры «дважды благоприятно»: оно не только ускоряет процесс, но и способствует сдвигу равновесия в сторону образования необходимого продукта.

Конечно, ещё большее снижение давления (например, до 0,1 атм) вызвало бы дальнейшее смещение равновесия вправо. Однако при этом в реакторе будет находиться слишком мало вещества, а значит, уменьшится и скорость реакции, так что общая производительность не повысится, а понизится.

Этот пример ещё раз показывает, что экономически обоснованный синтез — это удачное лавирование «между Сциллой и Харибдой».

Ярким подтверждением принципа Ле Шателье являются многочисленные экспериментальные данные. Некоторые примеры указаны в приведённой таблице.

$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$		$H_2 + I_2(г) \rightleftarrows 2HI$	
t, °C	$K_{равн}$	t, °C	$K_{равн}$
25	$4 \cdot 10^{31}$	25	800
1270	$5 \cdot 10^{8}$	1035	45
$I_2(г) \rightleftarrows 2I$		$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_2$	
t, °C	$K_{равн}$	t, °C	$K_{равн}$
1275	0,003	25	$7 \cdot 10^{5}$
1475	0,07	775	0,035

Видно, что для одних реакций (экзотермических) значение $K_{равн}$ с ростом температуры уменьшается; для других (эндотермических) — увеличивается.

СУМАСШЕДШИЕ РЕАКЦИИ

ЦЕПИ БОДЕНШТЕЙНА — НЕРНСТА: «ЭФФЕКТ ДОМИНО»

К концу XIX в. дружными усилиями физиков и химиков была разработана важнейшая глава физической химии — учение о равновесиях химических реакций, или химическая термодинамика. Одновременно с учением о равновесиях создавалась теория о скоростях химических процессов — химическая кинетика. Накопленные ко второй половине XIX в. многочисленные экспериментальные данные и сформулированные на их основе закономерности (закон действующих масс, уравнение Аррениуса) считались твёрдо установленными. Тем не менее время от времени появлялись факты, которые невозможно было объяснить ни одной из существовавших теорий. Едва ли не самой загадочной оказалась очень простая с виду реакция водорода с хлором: $H_2+Cl_2=2HCl$, которая может идти при нагревании либо при облучении светом. В последнем случае реакцию называют фотохимической (от *греч.* «фотос» — «свет»).

В 1845 г. английский химик Джон Дрепер (1811 — 1882) установил, что под действием солнечного света хлор приобретает особую активность в реакции с водородом. Учёный считал, что «активный хлор» — особая разновидность хлора. Однако впоследствии было доказано, что никаких особых «модификаций» газообразный хлор не имеет. Ещё более удивительный факт обнаружили в 1857 г. немецкий химик Роберт Вильгельм Бунзен (1811 — 1899) и его ученик из Англии Генри Энфилд Роско (1833—1915). Выяснилось, что некоторые примеси даже в самых малых концентрациях могут оказать огромное влияние на скорость этой реакции. Например, кислород очень сильно замедлял её — в сотни раз при увеличении его концентрации с 0,01 до 1 %, Это был парадоксальный результат, не поддающийся объяснению: ведь кислород сам прекрасно реагирует с водородом. Столкнулись исследователи и с другими непонятными явлениями. В частности, скорость реакции зависела от материала, из которого сделан сосуд, и даже от его размеров. В стройном, казалось бы, учении о скоростях реакций появилась брешь, и никто не знал, как же её закрыть.

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ПРИНЦИПА

Принцип Ле Шателье прекрасно действует и в том случае, если в его формулировке опустить указание, что равновесная система должна быть химической. Множество примеров «сопротивления внешним воздействиям» можно найти и в жизни. Вот простая и всем знакомая ситуация. В нормально действующей экономике должно существовать равновесие между общей суммой находящихся в обращении денег и теми товарами, которые можно на эти деньги купить. Что будет, если «внешним воздействием» окажется желание правительства напечатать денег побольше, скажем, чтобы рассчитаться с долгами? В строгом соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие между товаром и деньгами будет смешаться таким образом, чтобы ослабить удовольствие граждан от обладания большим количеством денег. А именно, цены на товары и услуги вырастут, и тем самым будет достигнуто новое равновесие.

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД РЕАКЦИИ

Поглотившая квант света молекула приобретает большую избыточную энергию, почему и получила название возбуждённой. Её химическая активность, как правило, сильно увеличивается. Однако многие возбуждённые молекулы теряют избыточную энергию, не вступая в химическую реакцию. Молекула может потерять энергию, испустив квант света или передав её другим молекулам при столкновении. В таком случае квантовый выход реакции будет невелик. Так, при облучении красным светом водного раствора триоксалатоферрата(III) (ферриоксалата) калия квантовый выход фотохимической реакции $2[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow 2Fe^{2+}+5C_2O_4^{2-}+2CO_2$ равен 0,01. Ещё меньшие квантовые выходы наблюдаются при фотохимическом разложении (фотолизе) твёрдых тел. Например, даже на ярком солнечном свету полимерные плёнки разрушаются довольно медленно.

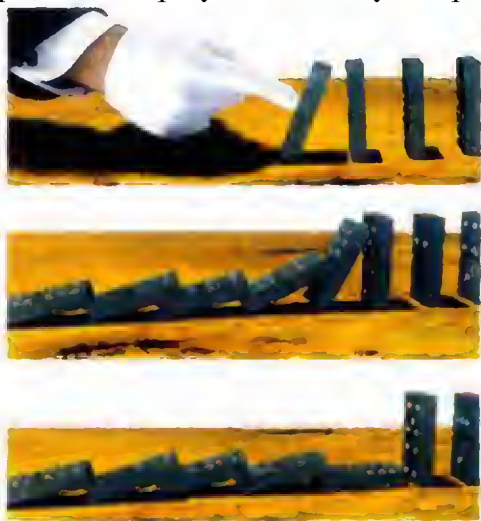
Бывает и по-другому: иногда поглотившая свет молекула способна, не теряя энергии возбуждения, вступать во вторичные (темновые) реакции. В таком случае квантовый выход окажется больше единицы. Так, в реакции $2HI \xrightarrow{hv} H_2+I_2$ (символом *hv* принято обозначать квант света) квантовый выход равен 2. Подобные случаи легко поддавались объяснению: полагали, что возбуждённая светом молекула HI* реагирует со второй, невозбуждённой молекулой, так что каждый квант света приводит к исчезновению сразу двух молекул: $HI^* + HI = H_2 + I_2$.

Как заметил (хотя и по другому поводу) английский химик, лауреат Нобелевской премии Сирил Норман Хиншелвуд (1897—1967), «ситуация здесь аналогична той, которая обычна в исследованиях по психологии: большую часть сомнительных данных можно исключить, но часто остаётся маленький упрямый фактик, с которым не так-то просто справиться». А реакция водорода с хлором преподносила всё новые сюрпризы...

В начале XX в. Альберт Эйнштейн сформулировал для фотохимических реакций закон квантовой эквивалентности: каждый поглощённый квант света (фотон) вызывает изменения лишь в одной молекуле. Экспериментально несложно измерить число поглощённых в реакции квантов света и число прореагировавших (или образовавшихся) молекул. Отношение этих величин называется *квантовым выходом реакции.* И если каждая поглотившая квант света молекула превращается в одну молекулу продукта, квантовый выход равен единице. Однако экспериментально измеренные квантовые выходы различных фотохимических реакций сильно различались. Некоторые из них оказались меньше единицы, другие — больше. Это не согласовывалось с законом Эйнштейна.

Ситуация резко изменилась в 1913 г., когда один из основоположников химической кинетики немецкий химик Макс Боденштейн измерил квантовый выход фотохимической реакции $H_2+Cl_2=2HCl$. Результат оказался невероятным: число молекул HC1, образовавшихся при поглощении смесью одного кванта света, иногда достигало миллиона! Учёный объяснил столь поразительный эффект следующим образом: каждый поглощённый смесью квант света «запускает» длинную цепочку превращений, в которой реагируют сотни тысяч молекул исходных веществ, превращаясь в молекулы продукта реакции. Это подобно тому, как выстроенные в ряд (или змейкой) костяшки домино быстро, словно по команде, падают одна за другой, если толкнуть первую из них.

Боденштейн сформулировал и основные принципы протекания нового типа химических превращений — *цепных реакций.* Все они имеют три стадии: 1) инициирование, или зарождение, цепи, когда происходит образование активных частиц; 2) продолжение (развитие) цепи; 3) обрыв цепи. Зарождение цепи возможно как термическим, так и фотохимическим путём. На стадии её развития образуются молекулы продуктов ре-



Механизм цепного процесса подобен эффекту домино. Зарождение, рост и обрыв цепи.

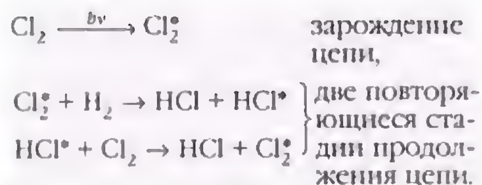
акции и одновременно появляются новые активные частицы. На стадии обрыва происходит исчезновение (дезактивация) активных частиц.

Цепной механизм реакции получил блестящее экспериментальное подтверждение. Известно, что если газ нагревать неравномерно, в нём образуются горячие струи, которые можно сфотографировать. Химики знали также, что в реакции водорода с хлором выделяется много теплоты. Смесь водорода с хлором облучали очень короткой (несколько стотысячных долей секунды) вспышкой света от электрической искры и затем фотографировали. Обнаружилось, что спустя 0,0025 с струй на снимках ещё нет, потом они появляются, достигают максимума через 0,01 с и вновь исчезают. Это означает, что в момент вспышки и сразу после неё, в течение нескольких тысячных долей секунды, реакция практически не идёт. Она развивается уже после того, как искра потухла. Единственным объяснением может служить цепной механизм, согласно которому свет только начинает реакцию, продолжаться же какое-то время она может сама.

Если смесь нагрета несильно или интенсивность света невелика, реакция идёт спокойно. Основываясь на этом факте, Боденштейн выдвинул очень важный принцип стационарной концентрации промежуточных продуктов: скорость генерирования активных частиц на стадии зарождения цепной реакции равна скорости исчезновения активных частиц на стадии обрыва. Действительно, если бы скорость обрыва была больше скорости зарождения цепей, то число активных частиц снизилось бы до нуля и реакция прекратилась сама собой. А в случае преобладания скорости зарождения число активных частиц должно расти со временем, что привело бы к взрыву.

Теория цепей хорошо объясняла особенности протекания реакции водорода с хлором (и некоторых других сходных реакций). Дело оставалось лишь за тем, чтобы выяснить химический механизм для каждой стадии реакции. Учитывая уровень
знаний того времени, это оказалось трудной задачей, и сам Боденштейн с ней полностью справиться не сумел. Вначале он считал, что кванты света выбивают из молекул хлора электроны, которые и являются активными частицами. Далее электрон захватывается нейтральной молекулой хлора, так что она становится активной и способной к реакции с молекулой водорода. В этой реакции образуются молекула HCl и новый свободный электрон. Обрыв цепи происходит, когда электрон захватывается молекулой примеси или стенкой сосуда. Чем меньше размеры сосуда и чем ниже в нём давление, тем легче электрону добраться до стенки. Тем самым удалось объяснить необычное действие малых концентраций «посторонних» веществ, а также влияние материала и размеров сосуда. Всё было хорошо, кроме одного: измерения электропроводности облучаемой светом реакционной смеси показали, что никаких зарядов в ней не возникает и, следовательно, никаких свободных электронов не образуется. Надо было искать другие объяснения.

Спустя три года Боденштейн придумал новый механизм. Молекула хлора, поглотившая квант света, становится настолько активной, что легко реагирует с молекулой водорода. При продолжении цепи эта избыточная энергия через возбуждённые молекулы HCl снова передаётся молекулам Cl_2. Здесь на помощь первичной энергии квантов света приходит энергия, выделяющаяся в каждом звене цепи. Если звёздочкой обозначить возбуждённые молекулы, схему энергетической цепи можно представить так:



Вторая и третья реакции повторяются много раз, пока какая-нибудь возбуждённая молекула не растратит



Горение водорода в хлоре.

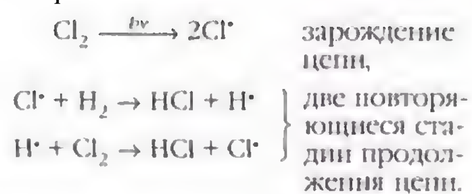
133



Вальтер Нернст.

бесполезно свою энергию и не оборвёт цепь. Механизм энергетических цепей, хотя и не подтвердился для данной реакции, оказался верным для других процессов — с участием фтора, открытых лишь полвека спустя!

В 1918 г. немецкий физикохимик, лауреат Нобелевской премии Вальтер Нернст предложил свой механизм этой реакции. Он предположил, что активными частицами являются атомы водорода и хлора:



(Неспаренный электрон часто обозначают точкой.) Обрыв цепей происходит, когда активные атомы Н или С1 реагируют с молекулами примеси, либо «прилипают» к стенке сосуда, либо взаимодействуют между собой (рекомбинируют), превращаясь в неактивные молекулы H_2 и Cl_2. Схема Нернста была подтверждена разными экспериментами. Один из самых остроумных провёл английский физикохимик Майкл Поляни (1891 — 1976). В его опытах струя водорода проходила над слегка подогретым металлическим натрием и попадала в темноте в сосуд с хлором. Чистый водород с хлором при такой температуре не взаимодействует, но ничтожная примесь паров натрия полностью меняет дело: идёт быстрый
процесс образования хлороводорода. Здесь роль инициатора цепной реакции играет натрий: $Na+Cl_2 \rightarrow NaCl+Cl$. Аналогичные результаты Поляни получил для реакции хлора с метаном. В этом случае стадии продолжения цепи выглядели так:


$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow HCl + \dot{C}H_3$


$\dot{C}H_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3 + Cl^{\bullet}$.

В рассмотренных цепных реакциях участвуют «осколки» исходных молекул — активные частицы — H, Cl, CH_3. Такие частицы, в которых один из электронов не имеет для себя пары, и потому обладающие очень высокой активностью, называются *свободными радикалами.* Впервые мысль об их существовании высказал ещё в 1900 г. американский химик-органик Мозес Гомберг (1866—1947), обнаруживший трифенилметильные радикалы $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$, которые впоследствии были названы его именем.

После работ Гомберга естественно возник вопрос: является ли трифенилметил исключением, или в свободном состоянии могут существовать и другие «осколки» молекул, например метил CH_3, или даже отдельные атомы — водорода, кислорода, серы и других элементов. Ответ на это дал в 1929 г. немецкий химик Фридрих Адольф Панет (1887— 1958), проведя со своим учеником Вильгельмом Хофедицем простой и красивый эксперимент. Газообразный азот под небольшим давлением пропускали через склянку, на дне которой находился тетраметилсвинец $(CH_3)_4Pb$ — тяжёлая очень ядовитая жидкость. Азот насыщался её парами и с большой скоростью (от 12 до 16 м/с) проходил по длинной узкой трубке из жаростойкого кварцевого стекла; отдельные участки трубки могли нагреваться до температуры разложения тетраметилсвинца — приблизительно 450 °С. Далее азот увлекал продукты разложения в ловушку, охлаждаемую до очень низкой температуры.

При нагреве одного из участков трубки — в точке 1 — в течение 1 — 2 минут на внутренней поверхности

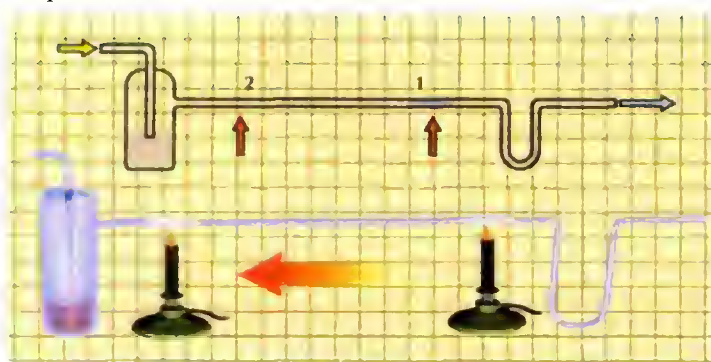


Схема установки Ф. А. Панета.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ МОГУТ БЫТЬ СВОБОДНЫМИ!

Много лет химики под понятием «радикалы» подразумевали части целой молекулы или некоторые гипотетические промежуточные частицы. Любые попытки получить радикалы в свободном состоянии терпели неудачи. Поэтому мало кто верил, что они действительно могут быть «свободными». Традицию нарушил молодой американский учёный Мозес Гомберг — основатель хи-

мии свободных радикалов. В 1900 г. он опубликовал статью с необычным для того времени названием «Трифенилметил, случай трёхвалентного углерода».
Пытаясь синтезировать гексафенилэтан $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$ Гомберг воздействовал на трифенилхлорметан $C(C_6H_5)_3Cl$ порошком серебра. Он хорошо знал, что в подобных реакциях атомы серебра отрывают атомы хлора от молекул хлорированных углеводородов, а оставшиеся «осколки» (радикалы) тут же рекомбинируют — соединяются между собой. Например, в случае хлорбутана получался октан: $2C_4H_9Cl+2Ag \rightarrow C_8H_{18}+2AgCl$. Логично было предположить, что из трифенилхлорметана получится гексафенилэтан.
Гомберг провёл реакцию и выделил продукт, при анализе которого с удивлением обнаружил кроме углерода и водорода также кислород. Очевидно, что источником его служил воздух, однако было неясно, как кислород оказался участником реакции. Учёный повторил опыт, тщательно оберегая реакционную смесь от воздуха. Результат получился не менее поразительный. Во-первых, раствор оказался не бесцветным, а жёлтым; появление окраски свидетельствовало об образовании другого вещества. Во-вторых, выделенный в инертной атмосфере продукт по составу был таким же, как гексафенилэтан, а по свойствам разительно отличался от него: даже при низкой температуре быстро реагировал с кислородом, бромом и иодом. Гексафенилэтан в такие реакции вступать никак не мог.
Гомберг выдвинул смелую гипотезу: в реакции образуется свободный радикал — трифенилметил $(C_6H_5)_3C$. Неспаренный электрон делает его весьма активным по отношению к галогенам и к кислороду. Поэтому на воздухе к радикалу присоединяется кислород.
Химик предположил также, что в инертной атмосфере реакция идёт не до конца и существует равновесие между радикалами и продуктом их сдваивания. На это указывало и измерение молекулярной массы продукта, которая оказалась больше, чем у трифенилметана, но меньше, чем у его димера — гексафенилэтана. Доводы учёного были признаны убедительными, и радикал трифенилметил получил название радикала Гомберга.
Кстати, необычным оказалось и окончание статьи Гомберга: «Работа будет продолжена, и я хотел бы зарезервировать данную тему за собой». В изданной в 1999 г. «Книге рекордов в химии» такое заявление было названо «самой замечательной концовкой статьи по химии».



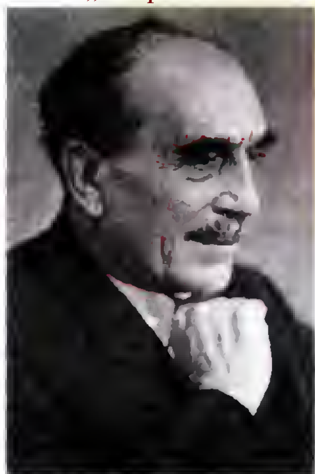
стекла образовался блестящий слой металла — свинцовое зеркало. После этого горелку передвинули в точку 2, продолжая слегка подогревать зеркало и в точке 1. Вскоре в точке 2 образовалось новое свинцовое зеркало, но одновременно прежнее, в точке 1, исчезло. При этом в ловушке появился тетраметилсвинец. Время исчезновения зеркала было прямо пропорционально количеству содержащегося в нём свинца и обратно пропорционально скорости исчезновения зеркала в точке 1. Аналогичные результаты были получены с зеркалами из висмута, цинка и сурьмы при использовании соответственно триметилвисмута $(CH_3)_3Bi$, диметилцинка $(CH_3)_2Zn$ или триметилсурьмы $(CH_3)_3Sb$. Висмутовое зеркало в точке 1 исчезало и в
том случае, когда в точке 2 получали свинцовое зеркало, и наоборот. Если точка 2 оказывалась слишком далеко от точки 1, то металлическое зеркало там оставалось нетронутым; однако можно было добиться его исчезновения, увеличив скорость потока газа через трубку.
Этот замечательный опыт наглядно показал, что при распаде тетраметилсвинца действительно образуются свободные метильные радикалы: $(CH_3)_4Pb \rightarrow 4C^{\bullet}H_3+Pb$. В токе инертного азота они

могут «жить» некоторое время, а исчезают либо за счёт рекомбинации, превращаясь в этан: $2C^{\bullet}H_3 \to C_2H_6$, либо реагируя с металлическим зеркалом: $4C^{\bullet}H_3+Pb \to (CH_3)_4Pb$; $2C^{\bullet}H_3+Zn \to (CH_3)_2Zn$ и т. д. Зная скорость газового потока

«КАПРИЗЫ» ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ

В один из дней 1967 г. в Большой химической аудитории химического факультета МГУ имени Ломоносова яблоку негде было упасть. Ещё бы: выступал знаменитый академик, единственный отечественный лауреат Нобелевской премии по химии Николай Николаевич Семёнов. Он много рассказывал о цепных реакциях, изучению которых посвятил лучшие годы жизни. Вспоминая пионеров химической кинетики, в частности своего заочного учителя — нидерландского химика Якоба Вант-Гоффа (ему Семёнов посвятил в 1934 г. книгу Цепные реакции»), Николай Николаевич сказал:

«Вант-Гофф сетовал на „возмущающие" действия, или „капризы", химических превращений, мешавшие ему извлечь простые законы кинетики из хода большого числа реакций, часто даже невоспроизводимых. В физике, как известно, „капризов" практически нет, в то время как биология полна ими. Химия занимает промежуточное положение: иногда реакция течёт нормально, а иногда — сплошные „капризы". Такое положение, пожалуй, хуже всего для учёного. Мы думаем, что цепная теория — это теория „капризов" химического превращения. Она раскрывает причины появления и устанавливает закономерности, управляющие этими „возмущающими" действиями. Цепная теория пока, к сожалению, лишь отчасти избавляет учёных от тяжёлых переживаний, вызываемых внезапными, казалось бы, бессмысленными нарушениями нормального хода реакции. Вскрытие причин таких „капризов" даёт мощное средство управления ходом и направлением химических процессов...».



Николай Николаевич Семёнов.

и время исчезновения зеркала при разных расстояниях между точками 1 и 2, можно оценить время жизни метильных радикалов в свободном состоянии. По данным экспериментаторов, концентрация метильных радикалов в токе инертного газа при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ атм (300 Па) снижалась в два раза примерно за 0,006 с. После доказательства существования свободных радикалов были изучены разнообразные реакции с их участием. Многие радикальные реакции оказались цепными, их механизм в общих чертах был сходен с наблюдаемым у реакции водорода с хлором. По цепному механизму протекают реакции расщепления при высоких температурах (пиролиз) углеводородов, например этана: $C_2H_6 \to C_2H_4+H_2$. Подобные процессы имеют большое значение при промышленной переработке углеводородов нефти. Цепными оказались реакции окисления органических веществ кислородом, реакции присоединения к непредельным углеводородам галогенов (хлора и брома), бромоводорода и других соединений, реакции полимеризации, ряд других процессов.

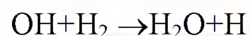
ЦЕПИ СЕМЁНОВА — ХИНШЕЛВУДА: «ЭФФЕКТ СПЛЕТЕН»

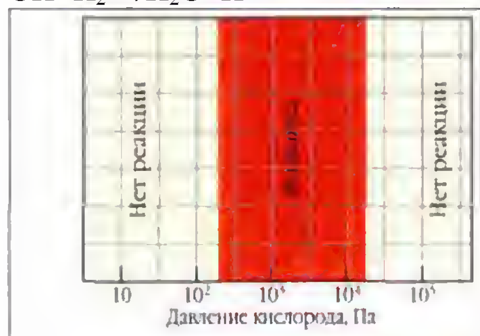
В конце 1924 г. заведующий лабораторией электронной химии Ленинградского физико-технического института Николай Николаевич Семёнов (1896—1986) поручил недавней выпускнице университета Зинаиде Вальта исследовать, как зависит от условий проведения реакции интенсивность свечения при окислении белого фосфора. Как вспоминал Семёнов, тема эта была далека от его научных интересов. Знал бы молодой физик, чем обернётся его тогдашнее распоряжение!
В первых же опытах 3. Вальта и её непосредственный руководитель, впоследствии академик, Юлий Борисович Харитон (1904—1996) столкнулись с неожиданным явлением. Оказалось, что, когда кислорода мало, реакция окисления $4P+5O_2=2P_2O_5$ вообще не идёт. Но стоило давлению кислорода превысить некоторое критическое значение, как начиналось интенсивное окисление фосфора с испусканием света. Как раньше считалось, скорость реакции должна плавно возрастать с увеличением концентрации реагентов. Здесь же — резкий переход от полного отсутствия реакции к очень быстрому процессу при ничтожном изменении давления кислорода. Обнаружился и ещё один, совсем уж странный факт: при давлении ниже критического, т. е. в отсутствие реакции, достаточно было ввести в сосуд аргон, чтобы произошла яркая вспышка. Получалось, что инертный газ, не способный ни к каким химическим реакциям, делал кислород реакционноспособным! Тогда это казалось настоящим чудом...

Позже выяснилось, что кислород может полностью терять свою активность не только при снижении, но и при повышении давления выше некоторого критического значения. Этот второй (верхний) предел давления кислорода необычайно сильно зависел от примесей различных веществ. Некоторые из таких примесей делали «пассивный» кислород весьма активным, вызывающим горение фосфора. Такое поведение противоречило всем существовавшим тогда представлениям о механизмах и скоростях химических реакций.
Результаты этих «странных» экспериментов были опубликованы в немецком «Физическом журнале». Последствия оказались весьма неутешительны: работа подверглась острой критике со стороны знаменитого Боденштейна, который к тому времени считался главой мировой химической кинетики. В том же журнале он написал, что все результаты по окислению фосфора являются не открытием, а иллюзией и указал даже на её причину — неправильную конструкцию установки, в которой проводились опыты.
Возражения были серьёзные. Ленинградским исследователям пришлось переделывать установку. Однако в итоге их ждал полный успех! Удалось не только воспроизвести прежние результаты, но и получить новые, не менее «еретические». Например, такой: критическое давление кислорода сильно зависит от размеров реакционного сосуда.
Семёнов почувствовал, что стоит на пороге открытия. Реакция явно была цепной, наподобие реакции водорода с хлором. Однако механизм цепной реакции Боденштейна — Нернста, основанный на «принципе домино», никогда не приводил (и не мог приводить) к критическим явлениям. Здесь было что-то иное. Поставили новые эксперименты с другими реакциями. Одновременно в этом направлении начал работать в Оксфорде Сирил Хиншелвуд.
В обеих лабораториях критические явления удалось обнаружить в реакциях горения водорода и ряда других веществ. Как оказалось, в стеклянных термостойких сосудах при температурах 500—600 °С реакция водорода с кислородом не идёт вовсе, пока давление не достигнет 400— 520 Па (3~4 мм рт. ст.). Когда оно превышает этот нижний предел, внезапно начинается быстрая реакция, сопровождающаяся свечением. При температурах ниже 400 °С воспламенение смеси не наблюдается ни при каких давлениях. Однако достаточно добавить к ней инертный газ, и происходит вспышка!
Все эти новые явления Семёнов и Хиншелвуд объяснили одинаково — предположением о разветвляющихся цепях. Если в реакции водорода с хлором на каждой стадии продолжения цепи одна активная частица расходуется и одна — появляется (неразветвлённая цепь), то при

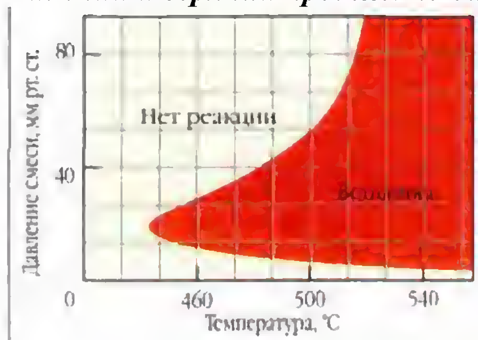
взаимодействии водорода с кислородом в результате трёх последовательных реакций продолжения цепи:


$H + O_2 \rightarrow OH + O$ $O + H_2 \rightarrow OH + H$

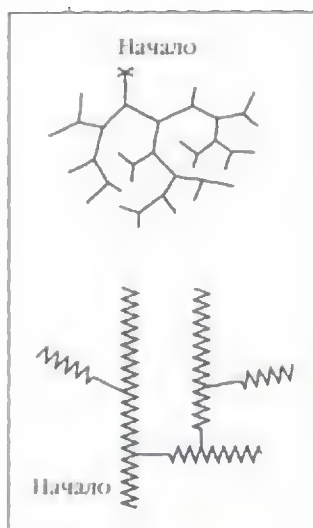

$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$



Нижний и верхний пределы по давлению кислорода для реакции воспламенения фосфора.



Полуостров воспламенения для смеси водорода и кислорода.



Два типа лавин по Семёнову.

вместо одного атома водорода возникают три свободных радикала (два атома водорода и гидроксил). Число активных центров стремительно нарастает — цепи разветвляются, и, если скорость обрыва цепей недостаточно велика, реакция очень быстро переходит во взрывной режим (при небольшом давлении наблюдается только вспышка). Такие реакции, идущие с увеличением числа активных частиц, назвали разветвлённо-цепными. По своему характеру они весьма напоминают явления, не имеющие никакого отношения к химии, например... распространение сплетен.

Оба учёных дали объяснение и необычным характеристикам разветвлённо-цепных реакций. При низких давлениях большинство активных частиц, не успев столкнуться с молекулами реагентов и «размножиться», долетают до стенки реакционного сосуда и «погибают» на них — цепи обрываются. Чем меньше диаметр колбы, тем больше у радикалов шансов достичь её стенок. Вот откуда зависимость от размеров сосуда! С повышением концентрации (давления) шансов столкнуться с молекулами реагентов для радикалов становится больше — возникает лавина реакций. Поэтому существует нижний предел по давлению. Молекулы инертного газа, по образному выражению Семёнова, «путаясь в ногах» у активной частицы, замедляют её движение к стенке — вот секрет удивительного влияния аргона на величину критического давления.

Когда же достигается верхний предел по давлению, цепи снова обрываются быстрее, чем происходит их разветвление. Однако причина обрыва здесь иная: активные радикалы исчезают из-за «взаимного уничтожения» — рекомбинации в объёме сосуда (скорость этой реакции очень быстро увеличивается с ростом давления).

Вскоре Боденштейн написал Семёнову, что, как ни удивительны его результаты, больше нельзя в них сомневаться, — и предложил в дальнейшем печататься в его «Журнале

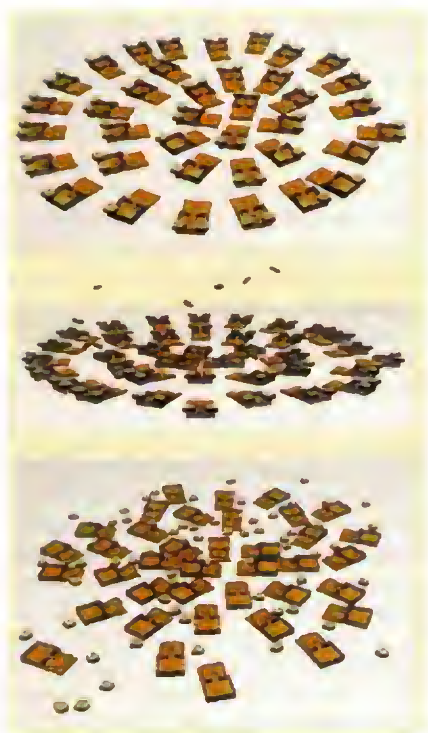
ЧТО ОБЩЕГО
У ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА
И АТОМНОЙ БОМБЫ

Широкой публике понятие «цепная реакция» стало известно в 1945 г. в связи с работами физиков по получению ядерной энергии, после взрыва первых атомных бомб. Оказалось, что деление урана, плутония, других расщепляющихся материалов подчиняется тем же закономерностям, что и разветвлённо-цепные химические реакции.

На занятиях студентам часто показывают взрывы смесей водорода с хлором или кислородом. А как можно продемонстрировать разветвлённо-цепную реакцию деления урана? Эта реакция вызывается активными частицами — нейтронами, которые расщепляют ядра урана с выделением огромной энергии. Разветвление цепи происходит за счёт того, что при распаде ядра выделяются несколько нейтронов, способных к расщеплению новых ядер.

Остроумную модель «атомной бомбы из мышеловок» построили на кафедре физики Московского энергетического института. Аля этого взяли полсотни мышеловок, изображавших атомы. Роль нейтронов в них выполняли «приманки» в виде медных шайб, один из краёв которых был срезан. Мышеловки располагали поблизости друг от друга и на каждую после взвода пружины клали по два «нейтрона». Если бросить шайбу на одну из мышеловок, она срабатывает, подбрасывая два «нейтрона». Те, в свою очередь, могут разрядить ещё две мышеловки, высвобождая уже четыре «нейтрона». Так наглядно моделируется размножение активных частиц в ходе ядерного взрыва.

Остаётся объяснить, почему для «нейтронов» была выбрана столь необычная форма шайб. Ответ прост: круглые (без среза) шайбы при «ядерном взрыве», как правило, закатывались в труднодоступные места, и после завершения опыта приходилось их долго искать...



138

«И КАК БОМБА РАЗРЫВАЯСЬ...»

Клевета вначале сладко,
ветерочком чуть порхает,
и, как будто бы украдкой,
слух людской едва ласкает,
и журчит, как ручеёк...
Всё сильнее с каждым часом
возникает толкованье,
вот гремит уж общим гласом,
стало общим клеветанье;
вот, как буря, разразилось,
загремело, покатилось
неудержною волной.
Гул сильней всё нарастает,
в ужасе трепещут люди...
И, как бомба разрываясь,
и, как бомба разрываясь,
клевета всё потрясает,
и колеблет мир земной.

Этот фрагмент арии Дона Базилио из оперы Дж. Россини «Севильский цирюльник» может служить прекрасной иллюстрацией к особенностям разветвлённых цепных процессов: «взрывом бомбы» заканчивается цепная реакция распространения сплетен в городе.

А вот какое сравнение нашёл для скорости цепного процесса замечательный популяризатор науки Яков Исидорович Перельман в книге «Живая математика»: «В небольшой городок с 50-тысячным населением приехал в восемь часов утра житель столицы и

привёз свежую, всем интересную новость. В доме, где приезжий остановился, он сообщил новость только трём местным жителям; это заняло, скажем, четверть часа... Если слух распространяется по городу и далее таким же способом... то ранее чем в половине одиннадцатого дня поголовно все жители города будут осведомлены о новости, которая в восемь часов утра известна была только одному человеку».

Если учесть, что для реакции каждой активной частицы с молекулой исходного вещества требуется не четверть часа, а миллиардные доли секунды (при атмосферном давлении), то легко понять, почему разветвлённо-цепные реакции при больших концентрациях (давлениях) реагентов приводят к взрывам.

Важно отметить, что лавина разветвлённо-цепной реакции быстро заканчивается: спустя доли секунды после её начала для продолжения реакции уже не хватает исходных веществ — все они превратились в продукты реакции. И здесь наблюдаем известную аналогию: так же, как слухи и сплетни, быстро распространяются, но и быстро заканчиваются разнообразные «разветвлённо-цепные» финансовые пирамиды (типа знаменитых «Властелины», «МММ», «писем счастья»), различные «заманчивые» предложения за 100 рублей заработать 100 тыс. и т. п. На первый взгляд всё выглядит честно: покупатель оплачивает, например, только пятую часть стоимости автомобиля, а остальные деньги вносят привлечённые им новые покупатели — числом четыре. Те для оправдания затрат и получения машины должны в свою очередь найти ещё четырёх потенциальных покупателей и т. л. Подобные финансовые аферы, писал Перельман, ещё в XIX в. были в ходу в разных странах; во Франции их называли снежным комом, у нас — лавиной. Действительно, для продолжения «коммерции» вскоре попросту перестаёт хватать новых покупателей. По словам Перельмана, «фирма устройством лавины... принуждает 4/5 населения оплачивать товар, приобретаемый остальною 1/5 частью населения; иными словами — заставляет четырёх граждан облагодетельствовать пятого».



физической химии». А в 1956 г. Н. Н. Семёнов и С. Хиншелвуд получили Нобелевскую премию «за исследования механизма химических реакций». Это был первый (и пока единственный) случай присуждения Нобелевской премии по химии российскому учёному...

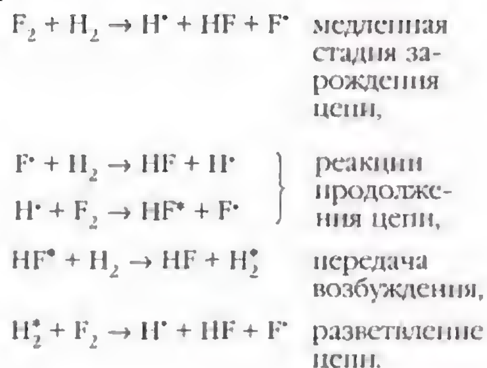
Наличие верхнего и нижнего пределов по давлению означает, что смеси кислорода с водородом, метаном, другими горючими газами взрываются лишь при их определённых соотношениях. Например, смесь водорода с воздухом взрывоопасна, когда содержит от 4 до 75 % водорода, а смесь метана с воздухом — при содержании метана от 5 до 15%. Вот почему так опасны утечки газа! Если метана в воздухе окажется больше 5%, взрыв может наступить даже от крошечной искры в выключателе.

ВОЗРОЖДЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Высказанное Боденштейном и другими химиками предположение об энергетических цепях не получило экспериментального подтверждения

и было на многие десятилетия забыто. Но вот в 1963 г. советские учёные В. И. Веденеев, А. М. Чайкин и А Е. Шилов обнаружили, что энергетические разветвления возможны в реакциях фторирования ряда соединений.

Для примера рассмотрим реакцию фтора с водородом. В ней на стадии продолжения цепи $H^{\bullet}+F_2 \rightarrow HF^{*}+F^{\bullet}$ выделяется так много энергии, что образующаяся «горячая» молекула HF^{*} способна вызвать разветвление цепи. Переносчиком энергии при этом является молекула водорода. Механизм реакции таков:



Подобное энергетическое разветвление цепи позволило создать химический фторводородный лазер, в нём источником возбуждённых молекул служит энергия химической реакции.

В заключение приведём слова, сказанные академиком Н. Н. Семёновым при вручении ему Нобелевской премии 11 декабря 1956 г.: «Эти работы явились результатом упорного труда большого и дружного коллектива сотрудников, многие из которых являются в настоящее время крупными учёными, руководителями отдельных направлений. Несомненно, что именно благодаря коллективности нашего труда, благодаря постоянной взаимной поддержке и в то же время личной инициативе ряда членов нашего коллектива нам удалось достичь тех результатов, которые удостоены здесь такой высокой оценки. В создании этих работ, особенно в период становления новых идей, большую роль играли плодотворные научные дискуссии и дружественное соревнование с зарубежными учёными, главным образом с сэром Сирилом Хиншелвудом. Мы на своём опыте могли убедиться, что лишь объединёнными усилиями учёных разных стран создаются условия для действительно успешного продвижения науки вперёд».

ПРЕВРАЩЕНИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР



Вильгельм Конрад Рентген.

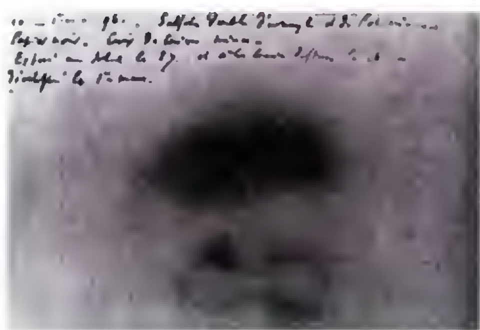
КАК ОТКРЫЛИ РАДИОАКТИВНОСТЬ И НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В конце XIX столетия учёные находились под впечатлением обнаруженных в 1895 г. немецким физиком Вильгельмом Конрадом Рентгеном невидимых лучей, способных беспрепятственно

проходить через твёрдые тела и вызывать почернение фотоплёнки. Рентген назвал их Х-лучами (теперь в Германии и России они называются рентгеновскими).

Французский физик Антуан Анри Беккерель (1852—1908) решил выяснить, не могут ли *X*-лучи испускаться веществами, обладающими способностью светиться после облучения ярким светом. К таким веществам относятся, например, некоторые соли урана. Беккерель выдерживал сульфат калия-уранила $K_2UO_2(SO_4)_2$ на солнечном свету, а затем клал на фотопластинки, упакованные в плотную чёрную бумагу. Фотопластинки после проявления чернели, что могло служить косвенным подтверждением гипотезы о связи свечения и Х-лучей.

Однажды учёный, как обычно, приготовил образцы, однако день



Доказательство открытия радиоактивности. Клише с автографом А. А. Беккереля. 1896 г.

1 марта 1896 г. оказался пасмурным. Тем не менее фотопластинка по-прежнему почернела. Следовательно, соль урана испускала лучи независимо от воздействия солнечного света. После многих месяцев работы Беккерель заподозрил, что таинственные лучи могут исходить от каких-то примесей, содержащихся в соединениях урана, а также в урановой руде.

«Луч» по-латыни — radius, и потому самопроизвольное испускание атомами излучения получило название *радиоактивности.*

Новым явлением заинтересовались многие учёные. Среди них были работавшие во Франции Пьер Кюри (1859—1906) и его супруга Мария Склодовская-Кюри (1867—1934), которая, кстати, и ввела термин «радиоактивность». Они решили выделить источник излучения из урановой руды. Маленькая «семейная бригада» Кюри трудилась в деревянном сарае, на скорую руку переделанном в лабораторию. Исследователи установили, что сильной радиоактивностью обладают присутствующие в урановой руде в очень малых концентрациях два новых химических элемента — полоний Ро (он открыт ими в июле 1898 г.) и радий Ra (открыт в декабре того же года).

Пьер и Мария Кюри сумели, переработав вручную около тонны (!) руды, получить первые миллиграммы хлорида нового металла — радия. Этот научный подвиг получил всеобщее признание.

Достижения Беккереля и супругов Кюри были отмечены присуждением им Нобелевских премий. В честь Кюри назван химический элемент кюрий (атомный номер 96). Особо чтит первооткрывателей радиоактивности Франция: портреты этих учёных, а также фрагменты использованной ими химической аппаратуры изображены на самой крупной банкноте страны — 500-франковой.

Радиоактивное излучение свидетельствует о том, что ядра атомов претерпевают распад, в результате которого они превращаются в ядра новых элементов. Выяснилось, что радиоактивностью, кроме урана, обладают и другие элементы (или некоторые их изотопы), присутствующие в земной коре в заметных количествах. Примером могут служить *радионуклиды* тория ^{232}Th и калия ^{40}K. В дальнейшем открыли новые *радиоактивные элементы* — астат At, франций Fr, актиний Ас, протактиний Ра и др. Большинство из них были получены искусственным путём, и лишь затем ничтожные следы этих элементов нашли в природе. Как оказалось, все элементы, расположенные в

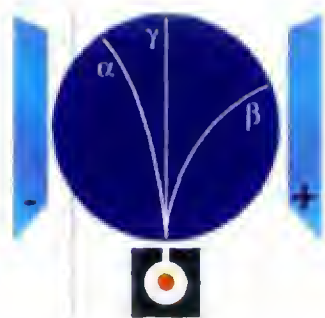
периодической системе за висмутом (атомный номер 83), радиоактивны: у них нет ни одного стабильного нуклида.
С помощью электрического и магнитного полей удалось «разложить»



Пьер и Мария Кюри в лаборатории. 1896 г.

*Радионуклид — нуклид, ядра которого радиоактивны.

**Радиоактивный элемент — химический элемент, все нуклиды которого радиоактивны.



Источник излучения

Компоненты радиоактивного излучения.

радиоактивное излучение на три компонента, которые по первым буквам греческого алфавита назвали альфа (α)-, бета((β)- и гамма(γ)-лучами.

ВИДЫ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Было установлено, что α-лучи представляют собой ядра гелия $^{4}_{2}He$. В результате α-распада заряд ядра исходного атома уменьшается на 2 единицы, а массовое число — на 4, например $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$.

Изучение β-лучей показало, что это поток электронов. В ядрах некоторых нуклидов нейтрон способен превращаться в протон и электрон; при этом из ядра и вылетают электроны. Заряд ядра при таком типе β-распада возрастает на единицу, а массовое число остаётся неизменным, например $^{90}_{38}Sr \rightarrow {}^{90}_{39}Y$.

И α-, и β-распад чаще всего сопровождаются испусканием γ-лучей — коротковолнового электромагнитного излучения, близкого по своей природе к рентгеновскому.

Ещё один вид распада — это захват ядром ближайшего к нему электрона из электронной оболочки атома. Захваченный электрон мгновенно взаимодействует с протоном. В результате возникает нейтрон, а заряд ядра уменьшается на единицу: $^{63}_{31}Cu \rightarrow ^{64}_{30}Ni$. Такой тип превращений называют электронным захватом, или *K*-захватом, так как обычно ядро захватывает электрон из ближайшей, K-оболочки.

В 1940 г. советские физики Георгий Николаевич Флёров (1913—1990) и Константин Антонович Петржак

(1907—1999) обнаружили ещё один вид радиоактивности — спонтанное (самопроизвольное) деление. Ядро атома можно рассматривать как маленькую каплю, внешняя поверхность которой непрерывно изменяется. И может наступить момент, когда в капле-ядре возникает сначала как бы перетяжка, а затем ядро разделяется на две части. Так, например, из ядра урана-238 возникают два новых ядра элементов середины периодической системы.

Спонтанное деление ядер урана происходит очень редко, но для некоторых элементов с атомными номерами больше 100 этот вид радиоактивности часто выступает как основной и протекает довольно быстро.

Кроме природных радионуклидов, к числу которых принадлежат ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{40}K и другие, исследователи научились получать и искусственные радиоактивные атомы. Первым из них был фосфор-30, синтезированный в 1934 г. Фредериком Жолио (1900-1958) и Ирен Кюри (1897— 1956), дочерью П. и М. Кюри.

СКОРОСТЬ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Из-за распада число имеющихся ядер данного радионуклида постепенно убывает. График, показывающий, как происходит уменьшение числа ядер N_t радионуклида со временем t (экспонента) аналогичен кинетической кривой для реакций первого порядка (см. дополнительный очерк «Экспонента и гиперболы»).



Схема деления ядра.

Скорость радиоактивного распада обычно характеризуют *периодом полураспада* $T_{1/2}$. За это время число ядер уменьшается в два раза. Зная период полураспада, можно рассчитать, сколько радионуклида останется через определённое время. Если радиоактивных атомов мало, подобные расчёты неосуществимы — можно говорить только о вероятности их распада за определённое время. Для каждого радионуклида значение $T_{1/2}$ постоянно.

Если радионуклид распадается быстро, то он называется короткоживущим. Значения $T_{1/2}$ для таких радионуклидов могут составлять 10^{-10}— 10^{-12} с и меньше. Например, для сверхлёгкого изотопа кислорода ^{12}O $T_{1/2} = 10^{-21}$ с. Для долгоживущих, медленно распадающихся ядер значения $T_{1/2}$ иногда

достигают многих миллиардов лет. Для природных радионуклидов ^{238}U, ^{40}K и ^{232}Th $T_{1/2}$ равны соответственно 4,47•10^9, 1,28•10^9 и 1,405•10^{10} лет. В этом случае можно полностью пренебречь убылью атомов и за 100, и за 1000 лет. Рекордно длительным периодом полураспада обладает радионуклид ^{113}Cd — 9•10^{15}лет!

Сравнительно короткоживущие радионуклиды франция, радия, актиния, протактиния и других элементов образуются с постоянной скоростью при радиоактивном распаде долгоживущих природных изотопов: урана-238, урана-235 и тория-232.

Зная значение $T_{1/2}$ радионуклида, можно найти его активность a — число ядер, распадающихся за 1 с в образце, который содержит N атомов радионуклида: $a = (0{,}693/T_{1/2})\bullet N$. Единицей активности в СИ служит беккерель (Бк), соответствующий одному распаду в секунду. Активность, равная 1 Бк, очень маленькая. Достаточно сказать, что активность тела человека составляет примерно 100 Бк. Поэтому часто используют производные единицы: килобеккерель (1кБк=1000 Бк); мегабеккерель (1МБк=1000000 Бк) и др.

Активность нашего тела связана в основном с наличием калия (природный калий включает 0,012% радио-
нуклида ^{40}K). Кроме того, в живых организмах содержатся микроколичества урана, радия, углерода ^{14}C (его иногда называют радиоуглеродом), трития ^3H, некоторых других радиоактивных элементов, постоянно присутствующих в окружающей среде.

КАК ПОЛУЧАЮТ ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

Для получения радионуклидов используют ядерные реакции. От химической ядерная реакция отличается тем, что в ходе её изменяются ядра, и, следовательно, одни атомы превращаются в другие. В таких реакциях участвуют ядра-мишени атомов различных элементов, а снарядами (бомбардирующими частицами) чаще всего служат нейтроны, протоны, дейтроны (ядра атомов тяжёлого водорода — дейтерия ^2_1H), α-частицы, а иногда также γ-кванты с большой энергией или ядра других атомов (более лёгких, чем ядра атомов-мишеней).

Первую ядерную реакцию осуществил в 1919 г. Эрнест Резерфорд. Он облучал α-частицами атомы азота.



Эрнест Резерфорд.

ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ

В реакциях ядерного синтеза источником нейтронов может служить небольшая ампула, в которую помещена смесь бериллия и α-радиоактивного нуклида, например радия-226 или америция-243. При

облучении бериллия α-частицами протекает ядерная реакция $^{9}_{4}Be+^{4}_{2}He \to ^{12}_{6}C+^{1}_{0}n$, обеспечивающая общий поток источника около 10^{7}—10^{8} нейтронов в секунду.
Наиболее мощный источник нейтронов — ядерный реактор. Поток нейтронов в каналах ядерного реактора достигает 10^{13}—10^{14} нейтронов в секунду на квадратный сантиметр сечения.
Для замедления нейтронов используют материалы, содержащие лёгкие атомы (атомы элементов с небольшими атомными номерами). Чаше других замедлителями служат обычная вода, тяжёлая вода D_2O, парафин, графит. При столкновении с атомами протия ^{1}H, дейтерия или углерода нейтроны теряют бо'льшую часть своей энергии. Важно, что ядра перечисленных атомов сами нейтронов не поглощают.
*Длительное время единицей активности служило 1 кюри (Ки): 1 Ки=$3,7 \cdot 10^{10}$ Бк. Примерно столько распадов за секунду происходит в 1 г радия-226.
143

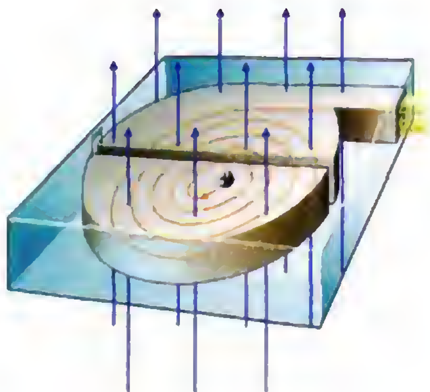
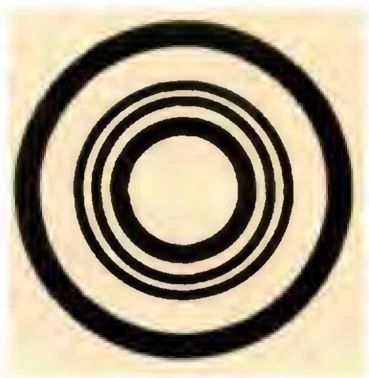


Схема устройства циклотрона. Ускоряемая электрическим и магнитным полем частица движется по развёртывающейся спирали.

Позднее было доказано, что в этом опыте образовались две новые частицы — ядро кислорода-17 и протон: $^{14}_{7}N+^{4}_{2}He \to ^{17}_{8}O+^{1}_{1}H$.
Энергия, связанная с ядерными реакциями, неизмеримо больше, чем энергия любой химической реакции. При протекании ядерной реакции суммарные значения заряда и массовых чисел обязательно сохраняются, например
$^{27}_{13}Al+^{4}_{2}He \to ^{30}_{15}P+^{1}_{0}n$. Именно по этой реакции был впервые получен искусственный фосфор-30.
Если для осуществления ядерной реакции использована положительно заряженная частица-снаряд (протон, α-частица и др.), то при приближении к также положительно заряженному ядру мишени она будет испытывать сильное отталкивание. Для того чтобы преодолеть его, бомбардирующая частица должна иметь очень высокую кинетическую энергию. В некоторых случаях (как, например, в реакции, осуществлённой Резерфордом) α-частице достаточно той энергии, с которой она вылетает из ядра при радиоактивном распаде.

ОРЕОЛЫ В КРИСТАЛЛАХ

Один из самых давних (хотя и не очень точных) методов определения возраста минералов основан на изучении так называемых окрашенных ореолов. Часто в прозрачные кристаллы вещества вкраплены крохотные частички какого-нибудь радиоактивного минерала, содержащего, например, торий или уран. Он излучает α-частицы, которые распространяются во все стороны с высокой скоростью, причём дальность полёта зависит от их начальной скорости и от плотности минерала. В воздухе пробег этих частиц измеряется несколькими сантиметрами, а



в минералах — всего десятками микрометров.

В полёте α-частицы производят нарушения в кристалле, который при этом окрашивается. Изменения неравномерны и достигают максимума «на излёте» высокоэнергетической частицы, вблизи конца пробега, где происходит наибольшая потеря её энергии. Поэтому окраска минерала на пути полёта α-частицы постепенно усиливается и становится максимальной в самом конце пробега, создавая достаточно резко очерченный венец — окрашенный ореол. При этом вокруг радиоактивного вкрапления возникает окрашенная сферическая поверхность. Её радиус (он измеряется сотыми долями миллиметра) зависит от энергии испускаемых радиоактивным веществом α-частиц. А так как при распаде урана или тория образуются другие радиоактивные элементы, испускающие α-лучи с различной энергией, то обычно вокруг такого центра наблюдается не одна, а несколько сферических поверхностей разного радиуса. Особенно красиво они выглядят, если кристалл расколоть и отшлифовать: под микроскопом сферические поверхности проявятся в виде кольцевидных или дискообразных ореолов. По интенсивности их окраски можно определить возраст минерала: сочность цвета зависит от общего числа α-частиц, воздействующих на соль, поэтому чем древнее минерал, чем дольше он подвергался облучению, тем выразительнее ореолы.

Многочисленные и тщательные исследования подобных ореолов провёл английский геолог и геофизик Джон Джоли (1857—1933). Он обнаружил их в разных минералах — большей частью в биотите (алюмосиликате калия), турмалине (сложного состава борсодержащем алюмосиликате), флюорите (фториде кальция).

Аля повышения точности метода сравнивают интенсивность окраски естественных и искусственных ореолов — последние получают при введении в различные минералы сильно радиоактивных препаратов. При этом, конечно, нет необходимости ожидать результатов миллионы лет: они одинаковы и при длительном воздействии на минерал слабого природного радиоактивного источника, и при кратковременном сильном искусственном облучении. Интенсивность окраски зависит только от общего числа α-частиц, воздействовавших на минерал.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

В наши дни радионуклиды известны у большинства химических элементов. Они имеют много самых разных применений, особенно в химии и биохимии. Дело в том, что химическое поведение радионуклидов какого-либо элемента практически такое же, как и у его стабильных нуклидов. Но ядра радионуклидов в момент распада «посылают сигнал» о своём присутствии. Учёные разработали аппаратуру, позволяющую надёжно регистрировать сигналы от распада буквально единичных атомов. Благодаря этому становится возможным использовать радионуклиды в качестве атомов-меток, так называемых радиоактивных индикаторов.

Например, с помощью фосфора-32 можно установить, как кукуруза усваивает из почвы фосфорное удобрение. В удобрение добавляют очень малое количество радионуклида. Далее, анализируя радиоактивность различных частей растения, можно определить, быстро ли фосфат усваивают корни, с какой скоростью он поступает в листья, стебли или початки и как усвоение удобрения зависит от

его химической формы (в частности, от того, в виде какой именно соли — аммония, калия или кальция — взят фосфат), от способа введения в почву и других факторов. Полученная информация позволила существенно повысить эффективность применения минеральных удобрений.

Аналогичным образом на подопытных животных можно проследить действие лекарств, содержащих радиоактивные индикаторы. Использование радионуклидов позволяет наблюдать и за поведением различных микропримесей в технологических процессах.

Так как для установления природы радионуклидов достаточно буквально единичных атомов, по результатам исследования пряди волос Наполеона, сохранившейся до наших дней, удалось выяснить, что в конце жизни его организм получал избыток мышьяка. Возможно, именно это и стало причиной болезни и смерти.

А вот чисто химическая проблема, которую помог решить радиоуглерод. При окислении пропионовой кислоты CH_3CH_2COOH в кислой среде образуются углекислый газ и щавелевая кислота НООС—СООН. Интересно было выяснить, какая именно из двух связей С—С в пропионовой кислоте разрушается при окислении. Аля этого синтезировали пропионовую кислоту, содержащую метку ^{14}C в карбоксильной группе. Затем провели окисление и определили активность выделившегося углекислого газа и активность щавелевой кислоты. Измерения показали, что эти значения относятся как 3 : 7. Следовательно, в пропионовой кислоте рвутся обе связи, но с разной вероятностью.

И число подобных примеров очень велико. Одному только использованию меток углерода-14 и трития в органической химии посвящены многотомные издания.

Но чаще всего бомбардирующие частицы разгоняют до гигантских скоростей, используя специальные устройства — ускорители. Создатель так называемого циклического ускорителя (циклотрона) американский физик Эрнест Орландо Лоуренс (1901 — 1958) получил за своё изобретение Нобелевскую премию. С помощью циклотрона стало возможным проводить разнообразные ядерные реакции. Так, в 1937 г. при облучении молибдена дейтронами образовались атомы радиоактивного элемента №43 — технеция. А спустя три года был синтезирован ещё один элемент — астат: $^{209}_{83}Bi+^{4}_{2}He \rightarrow ^{211}_{85}At+2^{1}_{0}n$.

Проще всего получать искусственные радионуклиды, бомбардируя ядра нейтронами. Нейтроны не несут заряда, и поэтому при приближении к ядру-мишени они не испытывают отталкивания. Более того, нейтроны приходится замедлять: чем медленнее движется нейтрон, тем, как правило, выше вероятность его захвата ядром. При поглощении нейтронов возникают новые радиоактивные ядра, испытывающие β-распад. С помощью нейтронов можно синтезировать радионуклиды большинства химических элементов.

Ещё один источник радионуклидов — продукты, возникающие при работе ядерного реактора. В нём протекает так называемая цепная реакция вынужденного деления ядер реакторного горючего: урана-235 или плутония-239. После поглощения нейтрона ядро урана или плутония испытывает вынужденное деление, что приводит к образованию двух новых (обычно радиоактивных) ядер элементов середины периодической системы, и одновременно освобождаются два-три нейтрона. Эти нейтроны вызывают деление ещё двух-трёх ядер урана или плутония и т. д. В результате в продуктах деления накапливаются многочисленные радионуклиды, которые выделяют из отработанного ядерного горючего. Эти радионуклиды находят применение в медицине, в научных исследованиях.

РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ МЕТОД

Ядра ^{14}C образуются в атмосфере за счёт взаимодействия нейтронов космического излучения с ядрами азота: $^{14}_{7}N+^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C+^{1}_{1}p$. Их период полураспада $T_{1/2}$ = 5730 лет.

Концентрация ^{14}C в атмосферном воздухе (в составе CO_2) практически постоянна в течение последних нескольких десятков тысяч лет и соответствует уровню активности около 15 Бк на 1 г углерода. При фотосинтезе растения усваивают углекислый газ, содержащий радиоуглерод, затем он

попадает и в организмы животных. В результате, активность углерода во всех живых организмах одинакова. Но как только организм погибает, он перестаёт усваивать радиоуглерод, а тот, который в нём уже есть, непрерывно распадается.

Если имеется материал растительного или животного происхождения (льняная ткань, шерсть, шёлк, древесина, торф, каменный уголь, кожа, кости животных и т. д.), то, измеряя активность оставшегося радиоуглерода, можно установить возраст образца. За разработку радиоуглеродного метода определения возраста археологических находок американский учёный Уиллард Фрэнк Либби (1908—1980) получил Нобелевскую премию.




ДОМ, КОТОРЫЙ ПОСТРОИЛ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ



ДОСЬЕ ВЕЩЕСТВА

В КАЖДОЙ ЯЧЕЙКЕ

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева... Химики не перестают удивляться её простоте и изяществу, будущие специалисты — студенты — сложности и запутанности связей между строением атомов и свойствами элементов, а школьники — огромному количеству информации, которое уместилось всего на одной страничке. Действительно, в каждой ячейке таблицы (а их уже больше сотни) указаны и международный символ элемента, и его название, и порядковый номер, и относительная атомная масса... В полных вариантах содержатся и другие сведения: цветом выделяют принадлежность элемента к тому или иному семейству, указывают строение электронных оболочек, приводят свойства простых веществ и тип их кристаллической структуры.

Современный облик таблицы — плод долгого и напряжённого труда тысяч и тысяч химиков и физиков. Менделеев вполне мог бы повторить слова английского учёного Дж У. Меллора, который по окончании многолетней работы над своей 16-томной энциклопедией по неорганической и теоретической химии написал на титульном листе «Посвящается рядовым огромной армии химиков. Их имена забыты, их труд остался...».

В самом деле, немногие знают о том, кто именно уточнил соотношение изотопов олова в природе, предложил современную шкалу атомных масс, впервые разделил мифический элемент дидим на празеодим и неодим, синтезировал нептуний и обнаружил его следы в земной коре — словом, внёс свой вклад, пусть порой и небольшой, в заполнение ячеек таблицы. Корни же этого великого открытия уходят вглубь веков, в античность, когда были сформулированы первые идеи об атомах.

АТОМЫ, ЭЛЕМЕНТЫ И ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Современная наука знает об атомах если не всё, то очень многое. Давно известно, что их масса крайне мала.

Относительная атомная масса

Атомный номер

U 92

238.029

$5f^3 6d^1 7s^2$

Уран

2 9 21 32 18 8 2

Распределение электронов по уровням

Распределение электронов по застраивающимся уровням и ближайшим подуровням

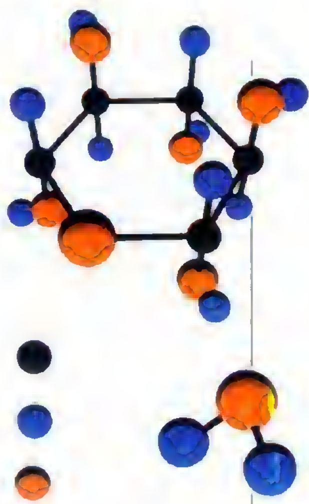
148

Сейчас массы атомов определены с высокой точностью, вот только выражать их в привычных единицах — граммах — неудобно. Масса атома даже самого тяжёлого из земных элементов, урана, составляет всего лишь $3{,}952 \cdot 10^{-22}$ г. Поэтому учёные, как правило, используют относительные атомные массы A_r (где r — начальная буква латинского слова relativus — «относительный»); это безразмерная величина, показывающая отношение массы атома данного элемента к 1/12 массы атома углерода-12. Значения относительных атомных масс измерялись (и уточнялись) неоднократно многими учёными.

Химический элемент — это атомы одного сорта или, по современному лаконичному определению, совокупность атомов с определённым зарядом ядра Z. Заряд ядра равен числу протонов в нём; именно числом протонов обусловлена сущность химического элемента, его отличие от прочих. Вот почему и бесцветный лёгкий газ, состоящий из молекул H_2, и положительно заряженные катионы H^+ в водных растворах кислот, и анионы H^- в расплаве гидрида лития LiH, и протоны в физических ускорителях или в глубинах Солнца, и «холодные» нейтральные атомы H в межзвёздных пространствах представляют собой один и тот же элемент — водород (Z=1). Более того, тяжёлые изотопы водорода — дейтерий (D, или ^2H) и тритий (T, или ^3H), содержащие помимо одного протона один или два нейтрона, и искусственно полученные сверхтяжёлые изотопы ^4H и ^5H — это всё тот же элемент водород.

Всего в природе найдено 90 различных элементов и ещё более 20 получены искусственно. Химические элементы входят в состав простых и сложных веществ. Простые вещества (раньше их называли простыми телами) образованы атомами одного и того же элемента, а сложные содержат атомы двух и более элементов.

Очень образно о различии понятий элемента и простого вещества сказал в начале XX в. американский педагог Александр Смит: «Правильно будет, если мы будем говорить об элементе


Шаровые модели молекул.

ТАК ЛИ «ПРОСТЫ» ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА?

По определению, простое вещество — это форма существования химического элемента в свободном состоянии. Но это определение нередко вызывает споры даже среди профессиональных химиков. Возьмём, к примеру, элемент № 1 — водород. Каковы формы его существования? Самые известные — газообразный, жидкий и твёрдый водород (для этих форм есть своё название — агрегатные состояния вещества). Но, оказывается, и в газообразном водороде при комнатной температуре присутствуют две разновидности водорода — ортоводород и параводород (они отличаются магнитной ориентацией ядер H), которые можно разделить. Эти два «сорта» водорода имеют разные свойства (например, теплоёмкость). Такие газы, как H_2, D_2, T_2, HD, HT, DT тоже следует считать простыми веществами, поскольку каждый из них содержит атомы только одного элемента — водорода.

Множество форм существования и у кислорода: две разновидности газообразного (они различаются электронным строением молекул O_2 и обладают разными химическими свойствами), жидкий кислород и по меньшей мере четыре (!) разновидности твёрдого кислорода (вообще, несколько кристаллических модификаций для одного элемента — скорее правило, нежели исключение). А ещё существуют атомарный кислород и озон... Неудивительно, что простых веществ во много раз больше, чем элементов.

В русском языке как элементы, так и образуемые ими простые вещества обычно называют одинаково. Химиков это не очень смущает, поскольку из контекста почти всегда ясно, о чём идёт речь. Например, выражения «медная монета», «выплавка меди из руд», «высокая электропроводность меди», подразумевают металлическую медь — простое вещество. Если же говорят о малом распространении меди в природе, имеют в виду медь как элемент, атомы которого могут входить в различные минералы (это и самородная медь, и сложные кристаллические соединения), а также растворы. Утверждая, что медь занимает в периодической таблице место между никелем и цинком, химик ведёт речь вовсе не о кусочках металла в клетках таблицы, а об элементе Cu как совокупности атомов с зарядом ядра Z=29.

Относительно чистые простые вещества в быту встречаются редко. Это алюминий и медь в проводах; вольфрам и молибден в электрических лампочках; водород и гелий в воздушных шариках; серебро, платина, палладий в высокопробных ювелирных изделиях и памятных монетах; ртуть в термометре; олово на консервной банке; хром и никель на металлических изделиях; сера для борьбы с вредителями растений; цинк в электрических батарейках...

железе и об элементе сере в сернистом железе; но никогда химик не скажет, что это соединение содержит простые вещества: железо и серу. Если бы он это сказал, то мы бы поняли его так, что данный материал представляет собой не соединение, а смесь; мы стали бы ожидать, что одни части этого материала магнитны, подобно железу, а другие части имеют жёлтый цвет и растворяются в сероуглероде — чего в действительности нет».

АТОМНЫЕ МАССЫ: ОТ ДАЛЬТОНА АО...

Важнейшей вехой в становлении химической науки назвал Й. Я. Берцелиус работы английского учёного Джона Дальтона. Именно он наполнил смутные атомистические воззрения древних конкретным химическим содержанием.

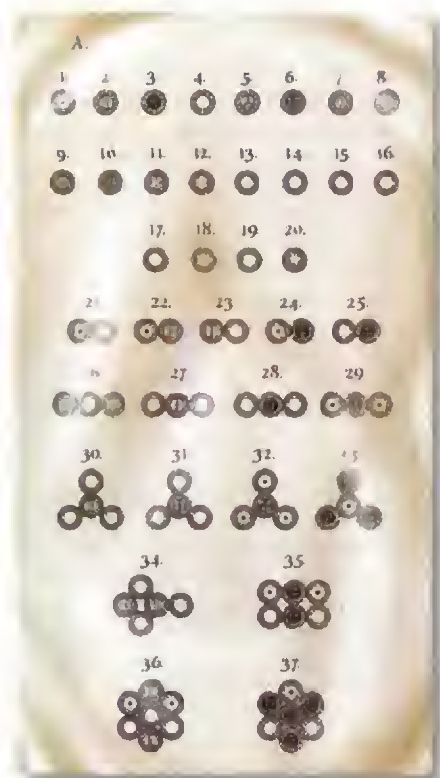
Дальтон ввёл понятие о «соотношении весов мельчайших частиц газообразных и других тел». Фактически это и есть относительная атомная масса. За её единицу учёный принял массу атома водорода, а для определения масс других атомов использовал найденный ранее процентный состав различных соединений водорода. Так, Лавуазье установил, что в воде содержится 15% водорода и 85% кислорода. Отсюда Дальтон вычислил относительную атомную массу кислорода: 85:15=5,67. По данным английского химика Уильяма Остина (1754—1793) о составе аммиака (80 % азота и 20 % водорода) он рассчитал относительную атомную массу азота: 80 : 20 = 4. В 1803 г. Дальтон составил первую в истории таблицу относительных атомных масс некоторых элементов.

Интересно сопоставить атомные массы, полученные Дальтоном, с опубликованными за прошедшие два столетия в различных учебниках и справочниках (см. таблицу).

Прежде всего обращают на себя внимание непривычные значения атомных масс у Дальтона. Это объясняется двумя причинами. Первая — неточность эксперимента в конце XVIII — начале XIX в. Позднее, когда Ж. Л. Гей-Люссак и А. Гумбольдт более точно определили состав воды (87,4% кислорода и 12,6 % водорода), Дальтон изменил значение атомной массы кислорода, приняв её равной 7. В дальнейшем цифры ещё много раз корректировались (как известно, в воде 11,1% водорода). Точно так же уточнялись со временем атомные массы и многих других элементов, особенно после работ Берцелиуса.

Вторая причина более серьёзная. Дальтон считал, что в воде содержится равное количество атомов водорода и кислорода, а в аммиаке — равное количество атомов водорода и азота. Когда вывели правильные формулы для воды H_2O и аммиака NH_3, атомная масса кислорода была удвоена, а азота — утроена.

Верные формулы многих соединений, особенно органических, удалось установить благодаря реформе атомно-молекулярных представлений, осу-



Символы элементов и химических соединений, предложенные Дж. Дальтоном.
1 — водород,
2 — азот,
3 — углерод,
4 — кислород,
5 — фосфор,
6 — сера,
7 — магнезия,
8 — известь,
9 — натр,
10 — кали,
11 — стронциан,
12 — барит,
13 — железо,
14 — цинк,
15 — медь,
16 — свинец,
17 — серебро,
18 — платина,
19 — золото,
20 — ртуть,
21 — вода,
22 — аммиак,
23 — селитряный газ,
24 — маслородный газ,
25 — оксид углерода,
26 — оксид азота,
27 — селитряная кислота,

28 — угольная кислота,
29 — метан,
30 — надселитряная кислота,
31 — серная кислота,
32 — сернистый водород,
33 — спирт,
34 — селитроватая кислота,
35 — уксусная кислота,
36 — нитрат аммония,
37 — сахар.
Некоторые вещества, которые учёный относил к числу простых (например, магнезия, известь), на самом деле образованы атомами нескольких элементов. В то время считали, что вода состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода, а аммиак — из одного атома водорода и одного атома азота.

*На своих лекциях Дальтон демонстрировал студентам выточенные из дерева модели атомов, показывая, как они могут соединяться и образовывать различные вещества. Когда одного из студентов спросили, что такое атомы, он ответил: «Атомы — это раскрашенные в разные цвета деревянные кубики, которые изобрёл мистер Дальтон».

ществлённой в 1858—1860 гг. итальянским химиком Станислао Канниццаро. Он впервые чётко разграничил понятия «атом» и «молекула», определил и обосновал правильную систему атомных масс. Учёный опирался на закон, открытый его соотечественником А. Авогадро (см. статью «Волшебное число химиков»). На Первом международном конгрессе химиков в немецком городе Карлсруэ (I860 г.), где присутствовали около 140 учёных, Канниццаро убедил большинство из них (а некоторые проблемы здесь решались голосованием!) в правильности своих взглядов. В работе конгресса принимала участие и группа русских химиков, среди которых были Д. И. Менделеев, Н. Н. Зинин, А П. Бородин, получившие впоследствии всемирную известность.

АТОМНЫЕ МАССЫ: ГИПОТЕЗА ПРАУТА

В 1815 г. английский химик и врач Уильям Праут (1785—1850) опубликовал статью «О связи между удельным весом тел в газообразном состоянии и весами их атомов», в которой высказал предположение, что атомные массы всех элементов являются кратными атомной массе водорода. Значит, если за единицу атомной массы взять водород, относительные атомные массы других элементов должны оказаться целыми числами.



Одной из первых была предложена водородная шкала атомных масс. Атомные массы всех элементов рассчитывались по отношению к атомной массе водорода.

Автор	Год	Относительные атомные массы элементов				
		H	He	C	N	O
Дальтон	1803 г.	1	—	4,5	4	5,67
Берцелиус	1826 г.	1	—	12,26	14,18	16,02
Жерар	1842 г.	1	—	12	14	16
Менделеев	1906 г.	1,008	4,0	12,0	14,04	16,000
Бьеррум	1933 г.	1,007	4,002	12,00	14,008	16,0000
Сиборг	1945 г.	1,008	4,003	12,010	14,008	16,000
ИЮПАК	1993 г.	1,00794	4,002602	12,011	14,00674	15,9994

Это была очень интересная и прогрессивная идея. Из неё следовало, как писал Праут, что водород — это та самая «первоматерия» древнегреческих философов, которая путём «конденсации», «сгущения» даёт все остальные элементы. Тем самым подтверждались единство природы, родство всех химических элементов, возможность «расщепить» их на более простые составные части.

Однако после первого восхищения смелой гипотезой энтузиазм большинства химиков начал быстро угасать. Если атомные массы углерода, азота, кислорода, многих других элементов по водородной шкале действительно оказались очень близки к целым числам, то никакими допущениями о неточности эксперимента невозможно было «сделать целой» атомную массу хлора, равную 35,5. По мере совершенствования методов анализа становилось очевидным, что целочисленные атомные массы — скорее не правило, а исключение.



Станислав Канниццаро.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТАВИТСЯ НА ГОЛОСОВАНИЕ

В книге «Основы химии» Д. И. Менделеев ярко описал атмосферу Первого международного конгресса химиков: «Присутствовав на этом конгрессе, я хорошо помню, как велико было разногласие... и как тогда последователи Жерара, во главе которых стал итальянский профессор Канниццаро, горячо проводили следствия закона Авогадро. При господстве научной свободы (без неё наука не двигалась бы вперёд, окаменела бы, как в средние века) и при одновременной необходимости научного консерватизма (без него корни прошлого изучения не могли бы давать новых плодов)... истина... при посредстве конгресса, получила более широкое распространение и скоро затем покорила все умы. Тогда сами собою укрепились новые, так называемые жераровские веса атомов и уже с 70-х годов они вошли во всеобщее употребление».

* ИЮПАК *(англ.* IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) — Международный союз теоретической и прикладной химии.

МОРЛИ БЕЗ МАЙКЕЛЬСОНА

Сейчас имя Эдварда Морли вспоминают в основном в связи со знаменитым опытом Майкельсона — Морли, к которому химика Морли привлёк американский физик Альберт Абрахам Майкельсон (1852—1931). Исследователи установили отсутствие так называемого эфирного ветра, из чего следовало постоянство скорости света.

Имея сан священника, Морли очень интересовался «универсальными константами природы», считая, что в них проявляется «благословение Создателя». Среди современников профессор химии Морли прославился главным образом точнейшими определениями атомных масс ряда элементов. Эти его работы связаны с попытками обосновать гипотезу Праута. В 1891 г. несколько американских химиков обратились к Морли с настоятельной просьбой «раз и навсегда разделаться с Праутом». Ответ Морли был уклончивым. Лишь в 1896 г. он опубликовал, пожалуй, главную свою работу «О плотностях кислорода и водорода и об отношении их атомных весов». В том же году Морли избрали президентом самого престижного научного общества страны — Американской ассоциации содействия науке. И вскоре он выступил с обращением к членам ассоциации, названным «Завершающая глава в истории атомной теории». Основываясь на своих экспериментальных данных, Морли заявил, что гипотеза Праута, наконец, окончательно опровергнута.

«ГИПОТЕЗА О СЛОЖНОСТИ ПРОСТЫХ ТЕЛ... ВЕСЬМА УВЛЕКАТЕЛЬНА...»

«Точные исследования, проведённые Стасом... — пишет Менделеев в „Основах химии", — имеют важное значение для разрешения вопроса о том: действительно ли атомные веса элементов могут быть выражены целыми числами, если за единицу атомных весов принять атомный вес водорода. Проут (в транскрипции Менделеева. — *Прим. ред.)...* высказал такое предположение. Последующие затем определения... показали несправедливость этого заключения... Даже между паем водорода и кислорода не существует, сколько то поныне известно, того простого отношения, какое требуется по гипотезе Проута... Такой вывод прямых опытных исследований нельзя не считать имеющим большее значение, чем предположительная мысль (гипотеза) Проута о кратности между весами атомов элементов, что давало бы повод предполагать (но не утверждать) сложность природы элементов, общность их происхождения из единой первичной материи и ожидать взаимного их превращения друг в друга. Все подобные мысли и ожидания ныне... должно относить к области, лишённой какой-либо опытной опоры, а потому не отвечающими дисциплине положительных сведений естествознания... Достаточно взглянуть на числа, полученные Стасом, и убедиться в точности его определений, особенно приведённых для серебра, чтобы это увлекательное представление если не вполне разрушилось, то сильно поколебалось. Поэтому мы должны отказаться от какого-либо следа уверенности в сложности известных нам простых тел. Это представление не находит подкрепления ни в известных нам превращениях (потому что ни разу ни одно простое тело не было обращено в другое простое тело), ни в соизмеримости атомных весов, свойственных элементам. Её нельзя ни отрицать, ни допускать, по недостатку данных, хотя гипотеза о сложности простых тел и об единстве их всех и весьма увлекательна своею общностью».

Поэтому во второй половине XIX в. гипотезу Праута признали неверной. Решающую роль в этом сыграли, пожалуй, исследования бельгийского химика Жана Серве Стаса (1813— 1891); значительный вклад внёс и американский учёный Эдвард Уильям Морли (1838-1923).

МЕНДЕЛЕЕВ
И ГИПОТЕЗА ПРАУТА

Работая над периодической системой, Менделеев, конечно, задумывался о том, что же представляют собой атомы элементов, возможно ли их превращение друг в друга. Он особо интересовался гипотезой Праута, отмечая, что, как бы ни была она красива, главным судьёй остаётся опыт.

Менделеев дожил до того времени, когда стало возможным наблюдать «сложность простых тел» и превращение одних элементов (радиоактивных) в другие, однако чётких доказательств этому ещё не было. «Рамзай (1903 г.) наблюдал появление спектра гелия в собираемой эманации радия, — писал Менделеев в „Основах химии", — и в этом видят превращение одних элементов в другие. Но, быть может, что гелий просто был в радии и из него при эманации выделяется. Вопрос весьма важен, но его точное опытное расследование невозможно, пока радий не будет доступен для исследований в количествах, допускающих точные измерения». Более того, были сомнения даже в существовании радия как самостоятельного элемента: «К. Винклер, — отмечал Менделеев, — не находил существенных химических различий между препаратами радия и бария и, хотя атомный вес радия по существующим определениям явно превосходит атомный вес бария, всё же имеется основание

полагать, что причина различия здесь такова же, как между железом намагниченным и лишённым магнитности».

Тем не менее, по словам Менделеева, многие учёные старались применить его периодический закон для

оправдания гипотезы о сложности простых веществ (фактически — о сложности атомов) — гипотезы, «взятой из той глубокой древности, когда находили удобным признавать много богов, но единую материю». В настоящее время гипотеза Праута фактически подтвердилась: все элементы действительно образовались в процессах ядерного нуклеосинтеза в звёздах из ядер атомов водорода — протонов, а также нейтронов.

АТОМНЫЕ МАССЫ: РОЖДЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ЕДИНИЦЫ

В I860 г. Стас предложил изменить атомную единицу массы. Со времён Дальтона за неё чаще всего принимали массу атома водорода. Это было не очень удобно, поскольку большое число элементов, в частности многие металлы, не образуют с водородом устойчивых соединений. Значительно проще анализировать многочисленные соединения различных элементов с кислородом (или хлором) и таким образом находить их относительные атомные массы. Пока стандартом оставался атом водорода, полученные значения пересчитывали, используя известное соотношение масс Н и О. И тут не возникло бы никаких проблем, если бы данное соотношение было известно с высокой точностью. Однако, как уже отмечалось, оно постоянно уточнялось. Впервые достаточно точно отношение масс кислорода и водорода в воде определил в 1842 г. французский химик Жан Батист Андре Дюма, по данным которого оно составило 7,98. Эдвард Морли в 1885 г. получил значение 7,9396; американский физик Кеннет Бейнбридж в 1933 г. — 7,9383; современное же значение — 7,9367. После каждого такого уточнения приходилось пересчитывать атомные массы почти всех известных элементов!

Поэтому предложение Стаса принять в качестве стандарта атом кислорода представлялось разумным. Тогда любое последующее уточнение

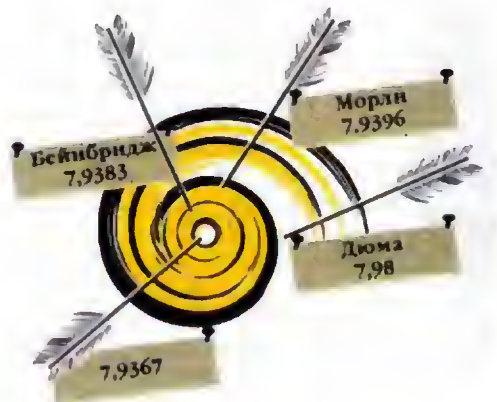
«Я НЕ ДОПУСКАЮ НИ АТОМА, НИ МОЛЕКУЛЫ»

Атомистическая гипотеза в химии утверждалась медленно и с трудом, хотя для этой науки понятие атома — основное, и без него, казалось бы, она развиваться не может. Однако лаже крупнейшие химики высказывались скептически на сей счёт. Так, знаменитый французский химик-органик Марселен Бертло писал: «Понятие молекулы, с точки зрения наших знаний, неопределённо, в то время как другое понятие — атом — чисто гипотетическое». Известный французский химик Анри Этьен Сент-Клер Девилль (1818—1881) без обиняков заявлял: «Я не допускаю ни закона Авогадро, ни атома, ни молекулы, ибо я отказываюсь верить в то, что не могу ни видеть, ни наблюдать». А немецкий учёный Вильгельм Оствальд, один из основателей физической химии, даже в начале XX в. решительно отрицал существование атомов! «То, что мы называем материей, — утверждал он, — является лишь совокупностью энергий, собранной воедино в данном месте». В своём трёхтомном учебнике химии Оствальд ухитрился ни разу не употребить слово «атом».



Многие выдающиеся ученые XIX в. не верили в существование атомов. Даже такие светила химии, как Бертло, Оствальд, Девилль, отрицали идею атомарного строения вещества.

отношения масс атомов H и O повлияло бы только на атомную массу водорода. В результате была принята так называемая кислородная шкала:



ТАК РАБОТАЛ СТАС

Пользуясь новой шкалой атомных масс, Стас провёл ряд очень точных определений. Сливая растворы тщательно очищенных $AgNO_3$ и NaCl, он отделял и взвешивал осадок AgCl. Проведя десять опытов, учёный установил, что ровно 100 г серебра реагируют с 54,2078 г NaCl. Далее из хлора и серебра он синтезировал AgCl. По данным семи независимых опытов, из 100 г серебра получается 132,8445 г AgCl. Отсюда легко рассчитать, что 32,8445 г хлора соединяется со 100 г серебра и с 21,3633 г натрия. Затем Стас показал, что из 100 г хлората серебра в результате его разложения ($2AgClO_3=2AgCl+3O_2$) получается 74,9205 г AgCl, и, следовательно, 25,0795 г кислорода. Принимая массу атома кислорода равной 16,000, он нашёл относительные атомные массы серебра (107,94), хлора (35,45) и натрия (23,05), очень близкие к современным значениям. Эта работа Стаса позволила Менделееву говорить о том, что гипотеза Праута не выдерживает экспериментальной проверки.

масса атома кислорода считалась равной 16,0000 (точно), а единицей измерения стала 1/16 этой массы. Относительные атомные массы всех элементов увеличились примерно на 0,8 %. С конца XIX в. кислородной единицей пользовались уже все химики. А точность определения атомных масс продолжала повышаться, так что в таблицу элементов всё время приходилось вносить поправки. В установлении атомных масс многих химических элементов велика заслуга американского химика Теодора Уильяма Ричардса (1868—1928). С помощью приборов собственной конструкции он определил массы 25 химических элементов и исправил ошибки, допущенные ранее другими химиками. В 1914 г. Ричардс измерил атомную массу свинца, выделенного из разных минералов, содержащих уран и торий. Оказалось, что их значения несколько отличаются. Так было доказано существование разновидностей (изотопов) свинца; в природе они являются конечными продуктами радиоактивного распада урана, тория и актиния. В том же году Ричардс, первым из американских химиков, получил Нобелевскую премию «за точные определения атомных весов ряда химических элементов».

ОТ КИСЛОРОДНОЙ ЕДИНИЦЫ К УГЛЕРОДНОЙ

Казалось, химикам и впредь оставалось лишь уточнять значения атомных масс по кислородной шкале. Однако с открытием изотопов — сначала для радиоактивных элементов, а затем и для стабильных, гипотеза Праута получила новую жизнь. Действительно, отсутствие «простых кратных отношений», на которые указывал Менделеев, легко можно было объяснить тем, что элементы состоят из нескольких изотопов, т. е. сортов атомов с одинаковым зарядом ядра *Z*, но с разным числом нейтронов. Атомные же массы отдельных изотопов в самом деле очень близки к целым числам. Близки, но всё же не целые.

Чтобы говорить о состоятельности гипотезы Праута после открытия изотопов, необходимо было иметь как можно более точные значения атомных масс. И тут-то выяснилось — столь удобная кислородная шкала далека от совершенства. Ведь химики, измеряя, подобно Стасу, соотношения между массами вступающих в реакцию элементов, всегда имели дело с природной смесью изотопов. Не составлял исключения и кислород: в природе он представлен смесью трёх нуклидов: ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O. Первый нуклид преобладает — его 99,759%, второго — всего 0,037%, третьего — 0,204%. Для использования кислородной единицы это было бы не страшно, будь соотношение изотопов в природном кислороде строго постоянным. Но оно, хотя и в слабой степени, колеблется, так что кислородная единица «плавала»; её значение относительно массы атома ^{16}O могло меняться в 1,000268—1,000279 раза. Для практических расчётов, например при химическом анализе, такие ничтожные колебания не имели значения. Однако многих учёных не удовлетворяла сама постановка вопроса: как можно точно измерять относительные атомные массы, если единица измерения не вполне постоянна? Поэтому наряду с «химиче-



Теодор Уильямс Ричардс.

ПАРАДОКСЫ АТОМНЫХ МАСС

Если сравнить относительные атомные массы элементов A_r в таблице Менделеева, можно обнаружить некоторые, на первый взгляд, «странности». Одна из них — разная степень точности представленных данных. Например, современное значение A_r для C содержит пять значащих цифр, для O — шесть, для Al и P — по семь, для F — девять, тогда как для Zn, Ge, Li, Se, Kr, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti — лишь по четыре. Почему?

Оказывается, точность, с которой определяется относительная атомная масса элемента, зависит не только от тщательности измерений, но и от непостоянства его изотопного состава. В разных образцах соотношение изотопов не вполне одинаковое: лёгкие изотопы могут концентрироваться в одних породах, тяжёлые — в других. Поэтому давать очень точные значения атомных масс просто не имеет смысла. Кстати, по точности, с какой приводятся атомные массы, можно сразу сказать, происходит ли в природе «разделение изотопов» данного элемента, и насколько сильно.

Вторая «странность» заключается вот в чём. Относительные атомные массы, рассчитанные по «физической кислородной шкале» и углеродной, различаются. Хотя, казалось бы, они должны быть совершенно одинаковыми, так как при определении единицы измерения в первом случае делили

массу атома ^{16}O (8 протонов, 8 нейтронов, 8 электронов) на 16, а во втором — массу атома ^{12}C (6 протонов, 6 нейтронов, 6 электронов) на 12.

Однако в действительности всё не так: 1/12 массы атома ^{12}C больше 1/16 массы атома ^{16}O! При образовании ядра слиянием протонов и нейтронов выделяется огромная энергия. В соответствии с уравнением Эйнштейна $E=mc^2$ (*c* — скорость света), выделившаяся энергия *E* «уносит» с собой часть массы *m*. Следовательно, масса нового атома не равна сумме масс его составляющих. Разница в массах (её назвали дефектом массы) может быть заметной — почти 1% для некоторых атомов. Больше всего «худеют» при образовании атомы с массовым числом около 50 (середина четвёртого ряда элементов в периодической системе). До этих элементов дефект массы растёт с увеличением атомного номера, после них — постепенно падает. Для ^{16}O дефект массы больше, чем для ^{12}C. Вот почему кислородная и углеродная единицы не совпадают.

И наконец, остановимся ещё на одной «странности» атомных масс. Известно, что природный водород представлен двумя стабильными нуклидами с массовыми числами 1 и 2 (99,984 % ^{1}H и 0,016% ^{2}H), поэтому $A_r(H)$ немного больше 1. Гелий также представлен двумя стабильными нуклидами с массовыми числами 3 и 4, причём ^{3}He в природе всего 0,00013%. Однако A_r(He) не меньше, а больше 4. С другой стороны, кислород в природе — это смесь трёх стабильных нуклидов: ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O. Но A_r(O)=15,9994, т. е. меньше 16. Всё это — проявления дефекта массы, а также следствие того факта, что массы протона и нейтрона больше 1 а. е. м.

Для иллюстрации дефекта массы просуммируем массы покоя двух электронов, двух протонов и двух нейтронов

в атоме ^{4}He: $2m_p+2m_n+2m_e$=2•1,00728+2•1,00867+2x 0,00055 = 4,0330. Но на самом деле из-за дефекта массы A_r (^{4}He) = 4,0026 — и всё же больше 4. Итак, при образовании атомов из отдельных частиц обычная арифметика «не работает».

Теперь не покажется удивительным, что точные массы трёх изотопов кислорода в углеродных единицах составляют соответственно 15,9949; 16,9991 и 17,9992 и не равны массовым числам (т. е. 16, 17 и 18), а усреднённая масса кислорода, рассчитанная из этих значений с учётом распространённости изотопов в природе, как раз и равна 15,9994.

Для атомов углерода дефект массы тоже существует: он больше, чем у гелия и меньше, чем у кислорода. Однако A_r (^{12}C) принята равной 12.

«Парадоксальные» относительные атомные массы можно найти и у других элементов — F, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Lu, Au, Bi, U, Th. Из них только у лютеция и урана имеются два или три стабильных (или очень долгоживущих) изотопа, остальные — элементы-одиночки с единственным стабильным изотопом, и для них дефект массы выявляется наиболее наглядно. Так, атомная масса марганца меньше 55 и равна 54,9380.

Несмотря на то что дефект массы несколько «портит» стройную гипотезу Праута, вряд ли сам учёный, живи он в наши дни, был бы этим огорчён. Скорее наоборот: он считал бы, что его гипотеза восторжествовала. Действительно, атомы (вернее ядра) любого химического элемента построены из целого числа простейших «кирпичиков» — протонов и нейтронов.

ской кислородной единицей» физики ввели свою, «физическую кислородную единицу». Она определялась как 1/16 массы нуклида ^{16}O, а эта масса, разумеется, уже была вполне определённой и не подверженной никаким колебаниям. По физической шкале атомная масса природного кислорода получалась равной 16,0044. Так в течение многих лет и сосуществовали две единицы измерения — очень точная физическая и менее точная химическая. Это, естественно, создавало определённые неудобства. Конечно, химики могли перейти на «строгую» физическую кислородную шкалу — но для этого им пришлось бы увеличить значения атомных масс всех элементов в 1,000275 раза (или на 0,0275%). После долгих

дискуссий в 1959 г. было принято другое решение: и физики, и химики в качестве единицы вместо 1/16 массы атома ^{16}O выбрали 1/12 массы атома ^{12}C. Причин для этого оказалось достаточно. Во-первых, введение углеродной шкалы вызвало необходимость уменьшить значения всех атомных масс всего лишь в 1,000043 раза (или на 0,0043%). Таким образом, примерно для половины химических элементов относительные атомные массы остались практически прежними, а для остальных изменились весьма незначительно (например, для кислорода с 16,0000 до 15,9994). Во-вторых, атомы углерода — основа огромного числа органических соединений, а атомная масса углерода какой была (12,011), такой по новой шкале и осталась. Атомная масса водорода — второго по значению элемента в органической химии — также практически не изменилась, что очень упрощало многочисленные расчёты по результатам анализов органических соединений. Наконец, с экспериментальной точки зрения нуклид ^{12}C более удобен для точных измерений масс, чем ^{16}O. В I960 г. новую углеродную единицу принял Международный союз теоретической и прикладной физики (ИЮПАП), а в 1961 г. — ИЮПАК.

В честь Джона Дальтона современную атомную единицу массы (а. е. м.), или углеродную единицу (у. с), называют иногда дальтоном и обозначают D (или Da); 1 D=1,66054•10^{-27} кг. В дальтонах биохимики часто измеряют массы больших молекул, например белков и нуклеиновых кислот.

«ФАМИЛЬНОЕ ДРЕВО» НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Многие простые тела существуют в различных видоизменениях, а элемент есть нечто, изменению не подлежащее. Так, углерод является в виде угля, графита и алмаза, которые суть различные тела, притом простые, а элемент один. Тот же углерод содержится и в углекислом газе, но в нём нет ни угля, ни графита, ни алмаза.

Д. И. Менделеев. «Основы *химии»*

Химия, как и любая другая наука, имеет свой особый язык Это язык химических символов, формул и уравнений реакций. Каждое химическое соединение записывается в виде формулы, показывающей, атомы каких элементов и в каком количестве в нём присутствуют.

В настоящее время известно около 500 тыс. неорганических веществ. Знать все их формулы и названия, не говоря уже о свойствах, практически
невозможно. Чтобы легче ориентироваться в мире химии, всё это многообразие веществ подразделено на отдельные классы, включающие соединения, сходные по строению и свойствам.

Первой ветвью «фамильного древа» неорганической химии является класс *простых веществ,* состоящих из атомов одного элемента (например, кислород O_2, азот N_2, железо Fe и т. д.).

Простые вещества подразделяют на металлы и неметаллы. *Металлы* — это твёрдые при комнатной температуре вещества (за исключением ртути), с металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, Кристаллическая решётка металлов состоит из атомов. Носителями тока в них являются свободные электроны (так называемый электронный газ). Атомы металлов содержат на внешнем электронном уровне небольшое число электронов, которые они отдают в результате химических реакций, т. е. металлы являются восстановителями. Металлические свойства в наиболь-



*Способность элемента существовать в виде нескольких форм, различающихся строением и свойствами (но не составом), называется *полиморфизмам,* а эти формы — полиморфными

модификациями (кристобалит и кварц, α-Fe и γ-Fe). Под *аллотропией* понимают способность элемента образовывать несколько простых веществ — аллотропных модификаций (алмаз, графит и фуллерен C_{60}; кислород и озон). Если простые вещества построены из одинаковых структурных единиц, то к ним также применим термин полиморфизм (алмаз и графит, но не алмаз и фуллерен C_{60}).

шей степени выражены у элементов главной подгруппы первой группы периодической системы (щелочных металлов).

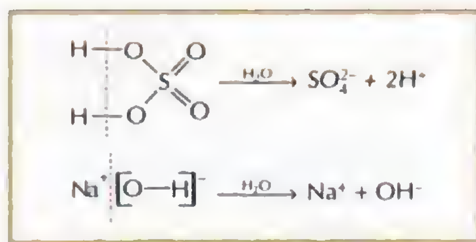
Типичные *неметаллы* — полная противоположность металлам. К ним относятся вещества, состоящие из молекул (газы, жидкости, легколетучие твёрдые вещества). Но некоторые неметаллы имеют и немолекулярное строение (красный фосфор, алмаз), они отличаются высокой температурой плавления и кипения. Неметаллы, за редким исключением, — плохие проводники тепла и электричества. Они являются полупроводниками или диэлектриками.

Помимо типичных металлов и неметаллов есть большая группа простых веществ с промежуточными свойствами — металлоидов. К ним относятся мышьяк, сурьма, висмут, селен и многие другие.

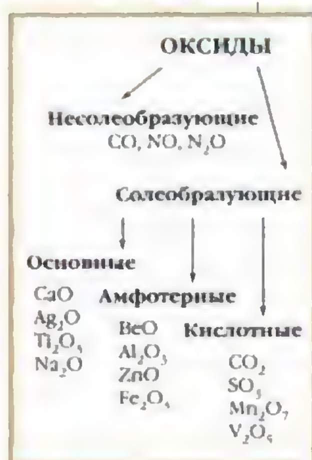
Среди *сложных веществ,* или *химических соединений,* обычно выделяют четыре основных класса: оксиды, кислоты, основания и соли. Эта классификация разработана выдающимися химиками XVIII—XIX столетий А. Л. Лавуазье, М. В. Ломоносовым, Й. Я. Берцелиусом, Дж. Дальтоном.

Оксиды (в русской химической традиции — окислы) — соединения элементов с кислородом, например оксид фосфора(V) P_2O_5, оксид кальция CaO. У большинства элементов они образуются при взаимодействии простых веществ с кислородом воздуха. Оксиды металлов — преимущественно ионные соединения, характеризующиеся высокими температурами плавления (некоторые из них при сильном нагревании разлагаются на металл и кислород). Оксиды неметаллов, как правило, имеют молекулярное строение. Оксиды следует отличать от *пероксидов* — производных пероксида водорода H_2O_2, в которых имеется связь O—O, например Na_2O_2, BaO_2 и т. д.

Кислоты — вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка. Они обычно подразделяются на кислородсодержащие (серная кислота H_2SO_4, ортофосфорная кислота



При диссоциации кислот происходит разрыв связи O—H, а при диссоциации оснований — отделение OH-группы.



H_3PO_4) и бескислородные (соляная кислота HCl, сероводородная кислота H_2S).

Основания, или *гидроксиды* (старые русские их названия — гидроокиси, гидраты окислов), — соединения, содержащие атом металла и одну или несколько гидроксильных групп OH. Получены основания почти всех металлов периодической системы. Если элемент имеет несколько степеней окисления, ему соответствует несколько оснований, например железу — гидроксид железа(III) $Fe(OH)_3$ и гидроксид железа(II) $Fe(OH)_2$.

Гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов, хорошо растворимые в воде, называются *щелочами.* Щёлочи — твёрдые кристаллические вещества, их растворы мылки на ощупь. Гидроксиды щелочных металлов ($NaOH$, KOH) *гигроскопичны,* поэтому при хранении в неплотно закрытых склянках они «расплываются».

Нерастворимые в воде основания выделяются из раствора в виде аморфных студенистых осадков, которые со временем кристаллизуются. Часто они имеют переменный состав, поэтому правильнее записывать, например, не $Fe(OH)_3$, а $Fe_2O_3\bullet xH_2O$. Гидроксиды многих металлов (железа, меди, никеля и др.) ярко окрашены.

Примечательно, что по формуле соединения часто нельзя предсказать,



Гидроксиды алюминия, меди(II) и железа(III). Гидроксид меди(II), образующийся при добавлении раствора щёлочи к раствору сульфата меди: $CuSO_4+2NaOH=Cu(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$, представляет собой студенистый осадок синего цвета. При слабом нагревании он теряет воду, превращаясь в чёрный порошок оксида меди(II): $Cu(OH)_2=CuO+H_2O$.

*Гигроскопичность (от *греч.* «гигрос» — «влажный» и «скопео» — «наблюдаю») — свойство веществ или материалов поглощать влагу из воздуха.

Соль есть кислота, в которой водород заменён металлом.

Д. И. Менделеев. «Основы химии»

является ли оно основанием или кислотой: ведь ОН-группы содержатся и в кислотах, и в основаниях. Например, формулу серной кислоты H_2SO_4 можно записать в виде $SO_2(OH)_2$, а борной кислоты H_3BO_3 — как $B(OH)_3$. В чём
же разница между кислотами и основаниями? Кислоты в растворах диссоциируют с образованием ионов H^+, а основания дают ионы ОН".
Гидроксиды, которые в зависимости от условий проявляют свойства

ВАЖНЕЙШИЕ КИСЛОТЫ И ИХ СОЛИ

Название кислоты	Формула кислоты	Кислотный остаток и его валентность	Название солей (в скобках — по устаревшей номенклатуре)	Примеры солей	Кислотный оксид	Константа диссоциации K
Плавиковая (фтороводородная)	HF	$-F$	Фторид (фтористый)	NaF, MgF_2, AlF_3	—	$6{,}2 \cdot 10^{-1}$
Соляная (хлороводородная)	HCl	$-Cl$	Хлорид (хлористый)	$NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$	—	—
Бромоводородная	HBr	$-Br$	Бромид (бромистый)	$NaBr$, $MgBr_2$, $AlBr_3$	—	—
Иодоводородная	HI	$-I$	Иодид (иодистый)	NaI, MgI_2, AlI_3	—	—
Серная	H_2SO_4	$=SO_4$	Сульфат (сернокислый)	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$	SO_3	— $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	H_2SO_3	$=SO_3$	Сульфит (сернистокислый)	Na_2SO_3, $MgSO_3$	SO_2	$K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	H_2S	$=S$	Сульфид (сернистый)	Na_2S, MgS, Al_2S_3	—	$K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Азотная	HNO_3	$-NO_3$	Нитрат (азотнокислый)	$NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$	N_2O_5	—
Азотистая	HNO_2	$-NO_2$	Нитрит (азотистокислый)	$NaNO_2$, $Mg(NO_2)_2$	N_2O_3	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Ортофосфорная	H_3PO_4	$\equiv PO_4$	Ортофосфат (фосфорнокислый)	Na_3PO_4, $Mg_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$	P_2O_5	$K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Метафосфорная	HPO_3	$-PO_3$	Метафосфат (фосфорнокислый)	$NaPO_3$, $Mg(PO_3)_2$	P_2O_5	$K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$
Угольная	H_2CO_3	$=CO_3$	Карбонат (углекислый)	Na_2CO_3, $MgCO_3$	CO_2	$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая	H_2SiO_3	$=SiO_3$	Силикат (кремнекислый)	Na_2SiO_3, $MgSiO_3$	SiO_2	$K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$
Марганцовая	$HMnO_4$	$-MnO_4$	Перманганат (марганцовокислый)	$NaMnO_4$, $Mg(MnO_4)_2$	Mn_2O_7	—
Хромовая	H_2CrO_4	$=CrO_4$	Хромат (хромовокислый)	Na_2CrO_4, $MgCrO_4$	CrO_3	$K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$
Двухромовая	$H_2Cr_2O_7$	$=Cr_2O_7$	Дихромат (двухромовокислый)	$Na_2Cr_2O_7$, $MgCr_2O_7$	CrO_3	—
Хлорная	$HClO_4$	$-ClO_4$	Перхлорат (хлорнокислый)	$NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$	Cl_2O_7	—
Хлорноватая	$HClO_3$	$-ClO_3$	Хлорат (хлорноватокислый)	$NaClO_3$, $Mg(ClO_3)_2$	(ClO_2)	—
Хлорноватистая	$HClO$	$-ClO$	Гипохлорит (хлорноватистокислый)	$NaClO$, $Mg(ClO)_2$	Cl_2O	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
Родановодородная	$HSCN$	$-SCN$	Роданид (роданистый)	$NaSCN$, $Mg(SCN)_2$	—	≈ 10
Синильная	HCN	$-CN$	Цианид (цианистый)	$NaCN$, $Mg(CN)_2$	—	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	$=S_2O_3$	Тиосульфат (тиосернокислый)	$Na_2S_2O_3$, MgS_2O_3	—	$K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$ $K_2 = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$
Уксусная	CH_3COOH	$-OOCCH_3$	Ацетат (уксуснокислый)	CH_3COONa, $(CH_3COO)_2Mg$	—	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная	$HCOOH$	$-OOCH$	Формиат (муравьинокислый)	$HCOONa$ $(HCOO)_2Mg$	—	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$=C_2O_4$	Оксалат (щавелевокислый)	$Na_2C_2O_4$, MgC_2O_4, $Al_2(C_2O_4)_3$	—	$K_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$



Безводные хлориды многих металлов по свойствам сильно отличаются от соответствующих гидратов. Их получают действием хлора или хлороводорода на металл и хранят в запаянных ампулах. Слева направо: $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$, VCl_2.



Осаждение сульфата бария: $Na_2SO_4+BaCl_2=BaSO_4\downarrow+2NaCl$.



Порошок малахита $(CuOH)_2CO_3$.

то кислоты, то основания, называются *амфотерными* (от *греч.* «амфотерос» — «и тот, и другой»).

Соли — это продукты полного или частичного замещения водорода в кислоте на металл или гидроксильной группы в основании на кислотный остаток. Например, если в серной кислоте H_2SO_4 заместить на калий один атом водорода, получим соль $KHSO_4$, а если два — K_2SO_4.

Различают несколько типов солей. *Кислые* соли содержат в своём составе атомы водорода, *основные* (гидроксосоли) включают OH-группы. *Средние* соли ни атомов H, ни OH-групп не содержат. Существуют также *смешанные* (соли двух кислот) и *двойные* (соли двух металлов). Например, кальцинированная сода Na_2CO_3 — это средняя соль, питьевая сода $NaHCO_3$ — кислая, а малахит $(CuOH)_2CO_3$ — основная, Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$ представляют собой двойную соль, а хлорная известь $Ca(OCl)Cl$ — смешанную.

Однако большая группа неорганических веществ никак не укладывается в рамки перечисленных основных классов. Поэтому кроме оксидов среди бинарных (т. е. состоящих из двух элементов) соединений выделяют *гидриды* (NaH, NH_3), *карбиды* (CaC_2, Fe_3C), *нитриды* (Li_3N, Mg_3N_2) и т. д. Да и сама граница между неорганическими и органическими веществами представляется довольно-таки размытой. Куда отнести, например, такие вещества, как ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$, боразол $B_3N_3H_6$,

карбонил никеля $Ni(CO)_4$? Поэтому классификацию веществ нельзя считать законченной, и не все ветви химического древа получили свои названия.

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Сейчас грамотному химику не придёт в голову пробовать на вкус вещества, с которыми он работает, хотя в прошлом вкус являлся обязательной характеристикой при описании каждого соединения. Первоначально под кислотой понимали вещество, раствор которого имеет кислый вкус.

Главные минеральные кислоты — соляная, серная и азотная — были получены ещё алхимиками. Постепенно накапливались факты, свидетельствующие об общих свойствах кислот,
например об их способности разрушать металлы. А. Л. Лавуазье попытался объяснить свойства кислот наличием в них кислорода. Однако кислородная теория кислот сдала свои позиции после того, как был доказан состав соляной кислоты: она кислорода не содержит. В итоге кислородная теория сменилась водородной, которую разработали Г. Дэви и Ю. Либих. Согласно ей, кислотами являются вещества, содержащие атомы водорода, способные замещаться на металл.



Соединения с амфотерными свойствами обладают своеобразной химической «двуликостью».

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гилролизом соли называется реакция её взаимодействия с водой. В зависимости от относительной силы кислоты и основания, из которых образована данная соль, различают четыре случая:

1. Соль образована сильной кислотой и сильным основанием ($NaCl$, $Ba(NO_3)_2$). Такие соли гидролизу не подвержены. Раствор имеет нейтральную реакцию среды.

2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием ($CuSO_4$, NH_4Cl). В этом случае протекает гидролиз по катиону: $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$, или $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCl$. Реакция среды — кислая. Для предотвращения гидролиза такой соли раствор необходимо подкислить.

3. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием (Na_2CO_3, K_2SiO_3). Гидролиз идёт по аниону: $SiO^{2-}_3 + 2H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2OH^-$, или $K_2SiO_3 + 2H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2KOH$. Реакция среды — щелочная. Для предотвращения гидролиза необходимо добавить в раствор щёлочь. Средние соли такого типа, например карбонат натрия, подвержены гидролизу в большей степени, чем соответствующие кислые (гидрокарбонат натрия). Именно поэтому в медицинских целях используют $NaHCO_3$ (питьевая сода), растворы которой имеют слабощелочную реакцию среды, а для стирки — Na_2CO_3 (стиральная сода).

4. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием. В этом случае гидролиз протекает и по катиону, и по аниону: $2NH_4^+ + CO^{2-}_3 + 2H_2O \leftrightarrow 2NH_3 \cdot H_2O + H_2CO_3$, или $(NH_4)_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow 2NH_3 \cdot H_2O + H_2CO_3$. В результате среда раствора обычно остаётся близкой к нейтральной.

В ряде случаев гидролиз протекает необратимо (как говорят, идёт до конца). Так, при смешении растворов карбоната натрия и сульфата меди выпадает голубой осадок гидратированной основной соли, которая при нагревании теряет часть кристаллизационной воды и приобретает зелёный цвет — превращается в безводный основной карбонат меди — малахит:



$2CuSO_4+2Na_2CO_3+H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow+2Na_2SO_4+CO_2\uparrow$.

Из-за гидролиза средний карбонат меди ($CuCO_3$) из водных растворов выделить не удаётся (его получают, нагревая оксид меди под высоким давлением в атмосфере углекислого газа: $CuO+CO_2=CuCO_3$).

При смешении растворов сульфида натрия и хлорида алюминия гидролиз также идёт до конца:



$2AlCl_3+3Na_2S+6H_2O=2Al(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow+6NaCl$.

Поэтому Al_2S_3 нельзя выделить из водного раствора. Эту соль получают из простых веществ: $2AI + 3S = AI_2S_3$.

Щелочами в старину называли вещества, растворы которых мылки на ощупь. Щёлочи (первоначально к ним относили также соли угольной кислоты — соду и поташ) использовались в мыловарении, производстве стекла, при окраске тканей. Позже научились производить едкие щёлочи — гидроксиды щелочных металлов. В 1643 г. Я. Б. ван Гельмонт описал «насыщение» щелочей кислотами с образованием солей. В современной записи это реакция нейтрализации, например $KOH + HCl=KCl+H_2O$. Теперь вещества, состоящие из атома металла и одной или нескольких гидроксильных групп OH, называют основаниями. А термин «щёлочь» закрепился за основаниями, растворимыми в воде, — гидроксидами щелочных и щёлочно-земельных металлов.

ТЕОРИЯ АРРЕНИУСА

Новый этап в развитии представлений о кислотах и основаниях связан с созданием *теории электролитической диссоциации,* разработанной в 1887 г. С. Аррениусом. Согласно этой теории, кислоты, основания и соли в водных растворах диссоциируют (от *лат.* dissociatio — «разлагаю»), т. е. распадаются на ионы, благодаря чему раствор становится электропроводным. Такие вещества были названы *электролитами* (от *греч.* «литос» — «растворённый»). Однако не все электролиты в водных растворах существуют исключительно в виде ионов. Так, например, в растворах уксусной кислоты количество недиссоциированных молекул во много раз превышает число молекул, которые распались на ионы.

С позиции теории Аррениуса кислотой называют электролит, диссоциирующий в водном растворе с образованием катионов лишь одного типа — ионов водорода. Аналогично, основание — это электролит, образующий при диссоциации лишь один тип анионов — гидроксид-ионы. (Более подробно о теории Аррениуса см. статью «Его Величество Раствор».)



Марка, выпущенная в Швеции в честь открытия явления электролитической диссоциации.

*Слово «щёлочь» происходит от слова «щёлок». Так называли мылкий раствор, образующийся при варке золы.

КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

Некоторые ионы настолько прочно удерживают гидратную воду, что кристаллизуются из раствора в виде кристаллогидратов. Таким веществом, например, является медный купорос — пятиводный суль-

фат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Интересно, что непосредственно с атомом меди связаны лишь четыре молекулы воды, а пятая находится в пустотах кристаллической решётки. При нагревании синие кристаллы медного купороса отщепляют воду, превращаясь в серый порошок — безводный сульфат меди. А если он попадёт в воду, произойдёт обратный процесс — гидратация, сопровождающаяся выделением тепла. Этот простой опыт показывает, что окраска медного купороса вызвана именно гидратированными ионами мели.



Безводный сульфат меди $CuSO_4$ бесцветный (слева), но при соприкосновении с водой он мгновенно превращается в медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (справа).

ТЕОРИЯ

БРЁНСТЕДА — ЛОУРИ

Понятия кислоты и основания, сформулированные Аррениусом, получили развитие в трудах других учёных. В 1923 г. датский физикохимик Иоханнес Николаус Брёнстед (1879—1947) и английский химик Томас Лоури (1874—1936) выдвинули *протолитическую теорию,* согласно которой кислотой является частица, отдающая протон (донор H^+). Основание в таком случае — частица, принимающая протон (акцептор H^+). Реакция между кислотой и основанием заключается в переносе протона от кислоты к основанию. Эти представления позволили расширить понятия кислоты и основания, распространив их также и на отдельные ионы. Например, аммиак в водном растворе является основанием, а вода — кислотой:



$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$. основание кислота кислота основание

В результате взаимодействия кислоты с основанием образуются новая кислота и новое основание. Как правило, такие реакции являются обратимыми, а положение равновесия смещено в сторону образования наиболее слабой кислоты и наиболее слабого основания (в приведённом примере — влево).

ЛЬЮИСОВЫ КИСЛОТЫ

И ОСНОВАНИЯ

В теории, разработанной американским физикохимиком Гилбертом Ньютоном Льюисом (1875—1946), кислотно-основные свойства частиц определяются, исходя из их электронного строения. Кислота, по Льюису, — это вещество, являющееся акцептором электронной пары, а основание —

СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Для количественной характеристики способности электролита распадаться на ионы введено понятие *степени диссоциации* (α), т. е. отношения числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул. Например, α=1 говорит о том, что электролит полностью распался на ионы, а α=0,2 означает, что продиссоциировала лишь каждая пятая из его молекул. При разбавлении концентрированного раствора, а также при нагревании его электропроводность повышается, так как возрастает степень диссоциации.

В зависимости от величины а электролиты условно делятся на сильные (диссоциируют практически нацело, α>0,95), средней силы (0,95 >α>0,3) и слабые (α<0,3). Сильными электролитами являются многие минеральные кислоты (HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3 и др.), щёлочи (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ и др.), почти все соли. К слабым принадлежат растворы некоторых минеральных кислот (H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3, HCN, HClO), многие органические кислоты (например, уксусная CH_3COOH), водный раствор

аммиака ($NH_3 \cdot nH_2O$), вода, некоторые соли ртути ($HgCl_2$). К электролитам средней силы часто относят плавиковую HF, ортофосфорную H_3PO_4 и азотистую HNO_2 кислоты.

161

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Каждому школьнику хорошо знаком лакмус — с его помощью определяют кислотность среды. Это вещество является кислотно-основным индикатором, т. е. обладает способностью обратимо изменять окраску в зависимости от кислотности раствора: в кислой среде лакмус становится красным, а в щелочной — синим. В нейтральной среде цвет лакмуса фиолетовый — это сочетание равных количеств синего и красного. Хотя лакмус уже в течение нескольких столетий верно служит людям, его состав так до конца и не изучен. В этом нет ничего удивительного: ведь лакмус — это сложная смесь природных соединений. Он был известен уже в Древнем Египте и в Древнем Риме, где его использовали в качестве фиолетовой краски — заменителя дорогостоящего пурпура. Затем рецепт приготовления лакмуса оказался утерян. Лишь в



При переходе от кислой среды к щелочной окраска лакмуса меняется с красной на синюю.

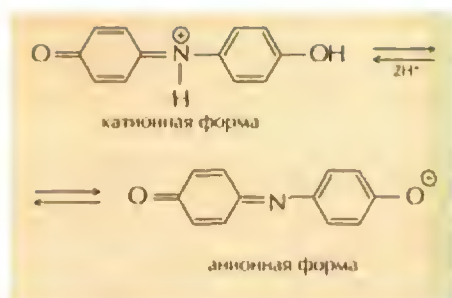
начале XIV в. во Флоренции вновь была открыта фиолетовая краска орсейль, тождественная лакмусу, причём способ её приготовления в течение многих лет держали в секрете.

Готовили лакмус из специальных видов лишайников. Измельчённые лишайники увлажняли, а затем добавляли в эту смесь золу и соду. Приготовленную таким образом густую массу помешали в деревянные бочки, добавляли мочу и выдерживали длительное время. Постепенно раствор приобретал тёмно-синий цвет. Его упаривали и в таком виде применяли для окрашивания тканей. В XVII столетии производство орсейли было налажено во Фландрии и Голландии, а в качестве сырья использовали лишайники, которые привозили с Канарских островов.

Похожее на орсейль красящее вещество было выделено в XVII в. из гелиотропа — душистого садового растения с тёмно-лиловыми цветками.

Знаменитый физик и химик XVII в. Роберт Бойль писал о гелиотропе: «Плоды этого растения дают сок, который при нанесении на бумагу или материю имеет сначала свежий ярко-зелёный цвет, но неожиданно изменяет его на пурпурный. Если материал замочить в воде и отжать, вода окрашивается в винный цвет; такие виды красителя (их обычно называют «турнесоль») есть у аптекарей, в бакалейных лавках и в других местах, которые служат для окраски желе, или других веществ, кто как хочет». С того времени орсейль и гелиотроп стали использовать в химических лабораториях. И лишь в 1 704 г. немецкий учёный М. Валентин назвал эту краску лакмусом.

Сегодня для производства лакмуса измельчённые лишайники сбраживают в растворах поташа (карбоната калия) и аммиака, затем в полученную смесь добавляют мел или гипс. Считается, что красящими веществами лакмуса являются индофенолы, которые в кислой среде существуют в катионной форме, а в щелочной — в анионной, например:



В некоторых странах краску, сходную с лакмусом, добывали и из других растений. Простейшим примером слу-



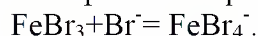
В сильнокислой среде индикатор метиловый оранжевый имеет красную окраску, в слабокислой и нейтральной — оранжевую, а в щелочной — жёлтую.

донором электронной пары. Так, в реакции образования иона аммония молекула аммиака служит основанием, а ион водорода — кислотой:



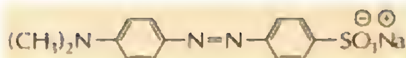
$N^{\bullet\bullet}H_3+H^+ \rightarrow NH^+_4$

Теория Льюиса позволяет включить в число кислот и оснований вещества, не содержащие водорода. Например, бромид железа(Ш) является кислотой Льюиса, поскольку атом железа выступает акцептором (у него есть вакантные орбитали), а бромид-ион — основанием Льюиса (у него имеются электронные пары). Кислота и основание Льюиса реагируют друг с другом:



$FeBr_3+Br^- = FeBr_4^-$.

Сильную кислоту Льюиса представляет собой фторид сурьмы (V) SbF_5 — бесцветная вязкая жидкость, разлагающаяся водой. При растворении её в безводной фторсульфоновой кислоте HSO_3F льюисова кислотность раствора повышается настолько, что



Метиловый оранжевый в щелочной среде.

жит свекольный сок, который также изменяет цвет в зависимости от кислотности среды.

В XIX в. на смену лакмусу пришли более прочные и дешёвые синтетические красители, поэтому использование лакмуса ограничивается лишь грубым определением кислотности среды. Для этой цели служат полоски фильтровальной бумаги, пропитанные раствором лакмуса. В аналитической практике применение лакмуса ограничено тем, что по мере подкисления он изменяет окраску постепенно, а не в узком интервале pH, как многие современные индикаторы. На смену лакмусу в аналитической химии пришёл лакмоид — краситель резорциновый синий, который отличается от природного лакмуса по строению, но сходен с ним по

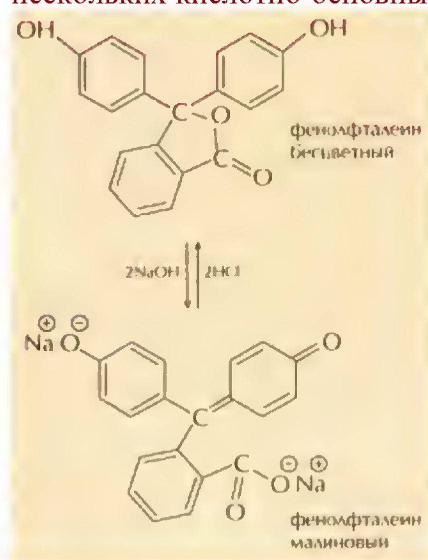


При увеличении рН до 8—8,5 окраска фенолфталеина изменяется с бесцветной на малиновую.

окраске: в кислой среде он красный, а в щелочной — синий.

В наши дни известны несколько сот кислотно-основных индикаторов, искусственно синтезированных начиная с середины XIX в. С некоторыми из них можно познакомиться в школьной химической лаборатории. Индикатор метиловый оранжевый (метилоранж) в кислой среде красный, в нейтральной — оранжевый, а в щелочной — жёлтый. Более яркая цветовая гамма свойственна индикатору тимоловому синему: в кислой среде он малиново-красный, в нейтральной — жёлтый, а в щелочной — синий. Индикатор фенолфталеин (он продаётся в аптеке под названием «пурген») в кислой и нейтральной среде бесцветен, а в щелочной имеет малиновую окраску. Поэтому фенол-фталеин используют лишь для определения щелочной среды. В зависимости от кислотности среды изменяет окраску и краситель бриллиантовый зелёный (сто спиртовой раствор используется как дезинфицирующее средство — «зелёнка»). Для того чтобы проверить это, надо приготовить разбавленный раствор бриллиантового зелёного: налить в пробирку несколько миллилитров воды и добавить в неё одну-две капли аптечного препарата. Раствор приобретёт красивый зелёно-голубой цвет. В сильнокислой среде его окраска сменится жёлтой, а в сильнощелочной раствор обесцветится.

Однако наиболее часто в лабораторной практике используется универсальный индикатор — смесь нескольких кислотно-основных индикаторов. Он позволяет легко определить не только

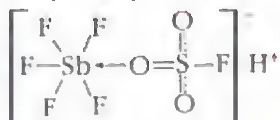




Индикатор тимоловый синий в кислой среде имеет малиново-красную, в нейтральной — жёлтую, а в щелочной — синюю окраску.

характер среды (кислая, нейтральная, щелочная), но и значение кислотности (pH) раствора.

полученную смесь называют магической кислотой.



Своим названием данное соединение обязано молодому немецкому химику И. Лукасу, который работал в группе известного химика Георга Ола,

нобелевского лауреата 1994 г, Во время рождественских праздников один из членов группы шутки ради бросил в эту «адскую смесь» восковую свечу, которая немедленно растворилась. «Да это же магическая кислота!» — воскликнул поражённый Лукас. С тех пор термин не только стал общепринятым у химиков, он официально зарегистрирован как торговая марка. Магическая кислота в 10^{15} раз более «кислая», чем концентрированная серная.

КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Для характеристики кислотности среды вводят водородный показатель pH, который равен взятому с обратным знаком десятичному логарифму молярной концентрации ионов водорода: $pH=-lg[H^+]$.

В зависимости от концентрации ионов H^+ в растворе может быть кислая, нейтральная или щелочная среда. Дистиллированную воду, взятую при температуре 22 °С, принято считать нейтральной. Являясь слабым электролитом, вода частично диссоциирует на ионы H^+ (в водных растворах он всегда гидратирован и присутствует в виде H_3O^+) и OH^-. Их концентрации одинаковы и составляют при комнатной температуре 10^{-7} моль/л.

Несложно рассчитать, что для нейтрального раствора (дистиллированной воды) $pH=-lg(10^{-7})=7$. Если значение водородного показателя меньше 7, раствор является кислым, так как концентрация ионов водорода в нём выше концентрации гидроксид-ионов. Например, раствор соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л имеет $pH=-lg(1)=0$.

А при pH больше 7 концентрация ионов водорода в растворе меньше концентрации гидроксид-ионов. Такие растворы называются щелочными. В частности, pH концентрированного раствора гидроксида натрия (10 моль/л) равен 15. Дождевая вода обычно имеет слабокислую реакцию среды (pH=6) за счёт растворения в ней углекислого газа; дождь считается кислотным, если его pH<5. Желудочный сок — это сильнокислая среда (pH=1,7), а pH крови (7,4), слюны (6,9) и слезы (7) близок к нейтральному.

Для определения кислотности среды часто применяют кислотно-основные индикаторы — особые вещества, имеющие в разных средах разную окраску. Как правило, в роли индикаторов выступают слабые органические кислоты или основания, содержащие хромофорные (от *греч.* «хрома» — «цвет» и «форо» — «несу») группы, которые придают этим веществам яркую окраску. В школьной

химической лаборатории в качестве индикаторов обычно используют лакмус, метилоранж и фенолфталеин.



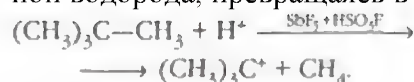
Окраска универсального индикатора при различных значениях pH.

КАКОЙ РАСТВОР КИСЛЕЕ?

Интересно сравнить кислотность (щёлочность) растворов различных кислот, оснований и солей. Значение pH зависит от концентрации. Поэтому в таблице приведены значения pH водных растворов при концентрации 0,1 моль/л. Для малорастворимых соединений, отмеченных звёздочкой, указаны pH насыщенных растворов. Получается, что если выпить концентрированный лимонный сок, кислотность желудочного сока... понизится! Действительно, раствор лимонной кислоты лишь разбавит более сильную соляную кислоту, содержащуюся в желудочном соке.

Раствор	pH	Раствор	pH	Раствор	pH
HCl	1,0	H_2S	4,1	CH_3COONa	8,9
CCl_3COOH	1,2	NaH_2PO_4	4,5	Na_2HPO_4	9,2
$H_2C_2O_4$	1,3	KH_2PO_4	4,7	$Mg(OH)_2$*	10,0
$NaHSO_4$	1,4	HCN	5,1	KCN	11,1
Винная кислота	2,0	NH_4Cl	5,1	NH_3	11,3
Лимонная кислота	2,1	H_3BO_3	5,3	Na_2CO_3	11,6
Молочная кислота	2,4	$(NH_4)_2SO_4$	5,5	Na_3PO_4	12,0
Салициловая кислота	2,4	Фенол	5,5	$Ca(OH)_2$*	12,4
Янтарная кислота	2,7	$CaCO_3$*	7,3	Na_2SiO_3	12,6
C_6H_5COOH	2,8	$(NH_4)_2HPO_4$	7,9	K_2S	12,8
CH_3COOH	2,9	C_6H_5COONa	8,0	$NaOH$	13,0
$NH_4H_2PO_4$	4,0	$NaHCO_3$	8,3		

Ещё большей кислотности можно добиться, добавив в магическую кислоту серный ангидрид SO_3. Все эти смеси являются сверхкислотами — наиболее сильными из известных ныне доноров протонов. В растворах сверхкислот свойства оснований проявляют даже такие инертные вещества, как углеводороды. Например, в магической кислоте неопентан (2,2-диметилпропан) присоединяет ион водорода, превращаясь в метан и катион третичного бутила:



$$(CH_3)_3C{-}CH_3 + H^+ \xrightarrow{SbF_5 + HSO_3F} (CH_3)_3C^+ + CH_4.$$

C—H-КИСЛОТЫ

C—H-кислотами называют органические вещества, в которых атомы водорода, связанные с атомом углерода, способны замешаться на металл. Например, заметные «кислотные» свойства проявляют углеводороды с тройной связью — ацетилен (C_2H_2) и его производные. Так, ацетилен взаимодействует с металлическим натрием с образованием белого порошка аиетиленида натрия:



$2CH{=}CH + 2Na \rightarrow 2H{-}C{\equiv}C{-}Na + H_2$.

Ещё более сильной С—Н-кислотой является трифенилметан $(C_6H_5)_3CH$ — он реагирует даже с водным раствором щёлочи. Самая сильная из известных С—Н-кислот — цианпроизводное фуллерена: это примерно в 100 раз более сильная кислота, чем уксусная.

СОЕДИНЕНИЯ В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ. КОМПЛЕКСЫ

КАК ВСЁ НАЧИНАЛОСЬ

В начале XVIII в. красильный мастер Дисбах в Берлине приобрёл у торговца необычный поташ (карбонат калия), растворы которого с солями железа давали синее окрашивание. Оказалось, что поташ был ранее прокалён с бычьей кровью. Так открыли новую краску, названную берлинской лазурью. Но лишь гораздо позднее стало понятно, какие же химические процессы приводят к её образованию. Животные остатки, в том числе и кровь, содержат азот и серу. Карбонат калия прокаливали с сухой кровью в больших чугунных сосудах, в которые специально добавляли железные опилки или стружки. В этих условиях карбонат частично превращается в цианид KCN, а сера даёт с железом сульфид FeS. При обработке смеси горячей водой идёт реакция $6KCN + + FeS = K_4[Fe(CN)_6] + K_2S$. Её продукты — сульфид калия и соединение, которое в своё время назвали жёлтой кровяной солью (химическое название — гексацианоферрат(П) калия). А слово «цианид» происходит от греческого «кианос» — лазурный.

При взаимодействии жёлтой кровяной соли с солями железа(III) и образуется берлинская лазурь. Состав растворимой формы краски отвечает формуле $K[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]$, а нерастворимой — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

При окислении $K_4[Fe(CN)_6]$ хлором получается ещё одна «кровяная соль» — красная $K_3[Fe(CN)_6]$, или гексацианоферрат(III) калия. Красную кровяную соль называют также солью

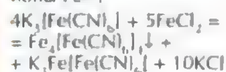


Красильня. Гравюра из «Энциклопедии» Д. Дидро. XVIII в.

*Жёлтая $K_4[Fe(CN)_6]$ и красная $K_3[Fe(CN)_6]$ кровяные соли (вещества бледно-жёлтого и тёмно-красного цвета соответственно) являются солями гексацианожелезных (железисто-и железосинеродистой) кислот $H_4[Fe(CN)_6]$ и $H_3[Fe(CN)_6]$, выделенных в твёрдом виде в форме сольватов с эфиром.



Качественные реакции на ионы железа.
Слева: $K_3[Fe(CN)_6]$ позволяет обнаружить в растворе ионы Fe^{2+}:



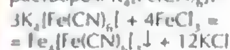
$$4K_3[Fe(CN)_6] + 5FeCl_2 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + K_2Fe[Fe(CN)_6] + 10KCl$$

или



$$K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 = K[FeFe(CN)_6] + 2KCl,$$

а ионы Fe^{3+} обнаруживают раствором $K_4[Fe(CN)_6]$:



$$3K_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$

или



$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = K[FeFe(CN)_6] + 3KCl.$$

Справа: присутствие в растворе ионов Fe^{3+} легко обнаружить с помощью роданид-ионов SCN^-, образующих комплекс $[Fe(SCN)_3]$, который имеет ярко-красную окраску.



Растворы сульфата никеля $NiSO_4$ и сульфата гексаамминникеля $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.



Растворы сульфата меди(II) $CuSO_4$ и сульфата тетраамминдиаквамеди $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$.

Гмелина — в честь открывшего её в 1822 г. немецкого учёного Леопольда Гмелина (1788—1853), который известен всем химикам мира как составитель самого полного справочника по неорганической химии (сам Гмелин написал два тома; сейчас же объём справочника превышает 300 томов!). Синее вещество, образующееся при смешении растворов железного купороса и соли Гмелина, назвали турнбулевой синью (в «Основах химии» Д. И. Менделеева она упоминается как

турнбульская лазурь) — по имени одного из основателей фирмы «Артур и Турнбуль», занимавшейся в конце XVIII в. изготовлением красителей для тканей в предместье Глазго (Шотландия).

Как выяснилось впоследствии, обе «лазури» имеют одинаковый состав. Это связано с тем, что при смешении растворов, содержащих ионы Fe^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, один электрон с иона Fe^{2+} переходит к иону $[Fe(CN)_6]^{3-}$, и в результате образуется соединение, идентичное по составу берлинской лазури. В его кристаллической решётке ионы Fe^{+3} и Fe^{+2} находятся в пустотах между цианид-ионами. При записи формул кровяных солей и берлинской лазури химикам понадобились квадратные скобки, чтобы подчеркнуть особенность их строения.

СОЕДИНЕНИЯ «СО СТРАННОСТЯМИ»

В XIX в. в химии было накоплено большое число фактов, необъяснимых с точки зрения существовавшей тогда теории валентности. Многие вещества, в которых элементы, казалось бы, уже полностью использовали свои валентности, сохраняют способность к дальнейшему присоединению различных ионов и молекул. При этом новые, «незаконные» (с точки зрения теории) связи оказываются не менее прочными, чем «обычные» валентные связи. Некоторые из вновь открытых соединений были названы двойными солями (например, $3KF{\bullet}AlF_3$), другие — аммиакатами ($CuSO_4{\bullet}4NH_3$ третьи — кристаллогидратами ($CuCl_2{\bullet}6H_2O$) и т. д.

Необычность поведения подобных веществ можно продемонстрировать на примере соединений «четырёхвалентной» платины: $PtCl_4{\bullet}2NH_3$, $PtCl_4{\bullet}4NH_3$, $PtCl_4{\bullet}6NH_3$ и $PtCl_4{\bullet}2KCl$. Несмотря на внешнее сходство, они резко различаются по свойствам. Так, первое из них в растворе практически не распадается на ионы (раствор не проводит электрический ток). Отсутствие хлорид-ионов подтверждает и качественная реакция: при взаимодействии раствора с нитратом серебра осадка AgCl не выпадает.

Второе соединение образует растворы с высокой электропроводностью: в воде оно распадается на *три* иона. Нитрат серебра осаждает из таких растворов только *два* атома хлора из четырёх.

В третьем соединении все четыре атома хлора осаждаются из водных растворов нитратом серебра; значение электропроводности растворов показывает, что соль распадается на *пять* ионов.

В четвёртом соединении, как и в первом, нитрат серебра вовсе не осаждает хлора, однако растворы этого вещества проводят ток, причём степень электропроводности указывает на образование *трёх* ионов из каждой исходной молекулы. А специальными обменными реакциями можно обнаружить ионы калия.

По приведённым «молекулярным» формулам такое поведение предсказать было невозможно. Более того, обнаруживались всё новые факты, не поддававшиеся объяснению с помощью классической теории валент-

ности. Так, соль Пейроне и соль Рейзе одинакового состава $PtCl_2{\bullet}2NH_3$ различались цветом, растворимостью и другими свойствами. Крупнейший русский химик Лев Александрович Чугаев, получивший мировое признание за работы по химии комплексных соединений, писал, что эта область «по своей запутанности, по противоречивости фактических данных и отсутствию какой-либо общей руководящей идеи казалась совершенно безнадёжной для систематической разработки».

ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

Такой «общей руководящей идеей» стала разработанная к 1893 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером *теория строения комплексных* (или *координационных) соединений.*

Вернер разделил все неорганические вещества на так называемые соединения первого и высшего порядка. К соединениям первого порядка он отнёс главным образом достаточно простые по своей структуре вещества (H_2O, NaCl, PCl_3). Соединениями высшего порядка учёный предложил считать

продукты взаимодействия между собой соединений первого порядка — кристаллогидраты, аммиакаты, полисульфиды, двойные соли, а также комплексные соединения.

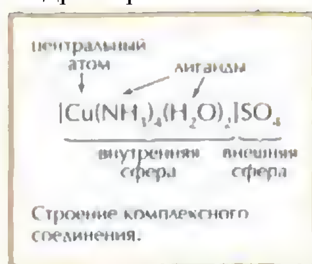
Комплексное соединение, по Вернеру, должно иметь в своей структуре центральный атом (ион), который равномерно окружён различными ионами или нейтральными молекулами, позднее их назвали *лигандами* (от *лат.* ligare — «связывать»). Число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется его *координационным числом.*

Вернер предложил в каждом комплексе различать две координационные сферы: внутреннюю и внешнюю. При записи состава комплексных соединений принято центральный атом вместе со всеми ионами и молекулами, входящими во внутреннюю сферу, заключать в квадратные скобки. Вне скобок остаются лишь внешнесферные ионы, нейтрализующие заряд комплексного иона; в ряде комплексов внешняя сфера может и отсутствовать.

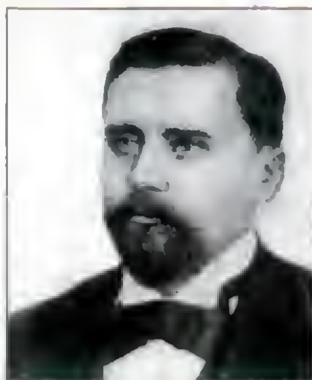
Именно внешние ионы при растворении комплексного соединения в воде легко отщепляются и находятся в растворе самостоятельно, обусловливая (совместно с комплексным ионом) его электропроводность. Лиганды внутренней координационной сферы связаны с центральным атомом настолько прочно, что, по меткому выражению Вернера, словно бы «исчезают» внутри комплекса, никак себя не проявляя ни в аналитических реакциях, ни в электропроводности раствора. Именно поэтому комплексными Вернер назвал соединения, устойчивые в растворах и не проявляющие свойств исходных для них соединений первого порядка. Например, ионы хлора не осаждаются нитратом серебра, а аммиак не пахнет.

Теперь можно объяснить странные свойства четырёх рассмотренных соединений платины, которые ставили в тупик многих химиков XIX столетия. В первом комплексе $[PtCl_4(NH_3)_2]$ нет внешних ионов, поэтому его раствор не проводит ток. Во втором комплексе два иона хлора находятся во внутренней сфере, а два — во внешней, так что в растворе соединение даёт три иона: $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2=[PtCl_2(NH_3)_4]^{2+}+2Cl^-$. В третьем комплексе все ионы хлора находятся во внешней сфере, и потому в растворе имеется уже пять ионов: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4=[Pt(NH_3)_4]^{4+}+4Cl^-$. Наконец, последнее соединение $K_2[PtCl_6]$, которое ток проводит, но свой хлор «прячет», в растворе существует в виде ионов K^+ и $[PtCl_6]^{2-}$.

Очень важно, что Вернер рассмотрел и пространственное строение комплексных соединений. Это позволило ему, в частности, объяснить совершенно непонятные прежде случаи изомерии — когда соединения одинакового состава имеют разные свойства. Так, для комплексов с координационным числом 4 он предложил плоскую квадратную структуру. Лиганды могут располагаться в вершинах квадрата разными способами.



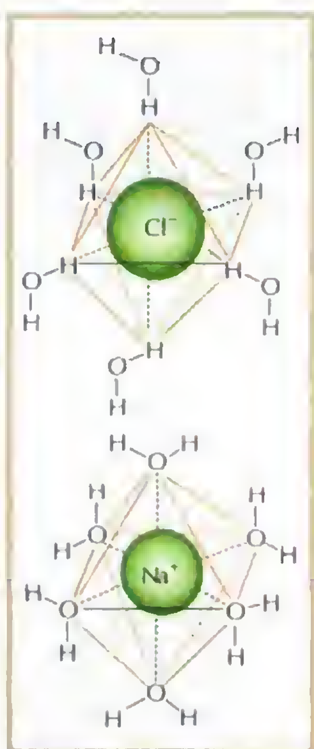
Строение комплексного соединения.



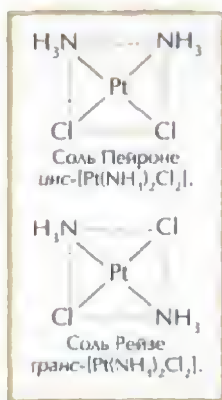
Альфред Вернер.



Образование тетрахлорокупрата натрия $Na_2[CuCl_4]$ *при добавлении поваренной соли к раствору медного купороса.*

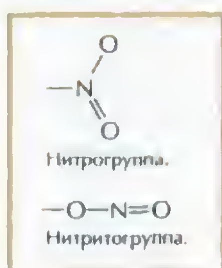


Строение гидратных оболочек ионов в водных растворах.



Соль Пейроне
цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Соль Рейзе
транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.



Нитрогруппа.
Нитритогруппа.

Например, соль Пейроне, по Вернеру, имеет *цис-строение* (одинаковые лиганды — соседи), а соль Рейзе — *транс*-строение (соседствуют разные лиганды).

Второе наиболее распространённое координационное число — 6: лиганды располагаются в вершинах октаэдра. И в этом случае Вернер объяснил различные свойства комплексов их пространственным строением. Например, комплексному катиону $[Co(NH_3)_4(NO_2)]^+$ (степень окисления кобальта +3) красно-жёлтого цвета учёный приписал *транс-строение* (группы NO_2 находятся в противоположных вершинах октаэдра), а аналогичному по составу комплексу жёлто-коричневого цвета — *цис*-строение (те же группы расположены в соседних вершинах).

В дальнейшем Вернер продолжал совершенствовать свою теорию. Так, он признал, что между главной и побочной валентностями фактически нет различий: все связи между центральным атомом и лигандами равноценны. Однако объяснить, например, каким образом атом никеля может образовать четыре одинаковых связи в комплексном карбониле $[Ni(CO)_4]$, во времена Альфреда Вернера было невозможно. Для этого потребовались многочисленные эксперименты и новые теоретические работы, приведшие к современному пониманию природы химической связи (см. статью «Химическая связь»).

ЦЕНТРАЛЬНЫЕ АТОМЫ И ЛИГАНДЫ

Роль центрального атома в комплексе способен играть любой элемент. Чаще всего это переходные металлы, степень окисления которых может быть различной, даже отрицательной. Так, например, хром проявляет все степени окисления от —2 до +6: $Na_2[Cr(CO)_5]$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$, $Cr(CO)_6$, $K_3[Cr(CN)_4]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $K_2[CrF_6]$, $K_3[CrO_4]$, $K_2[CrO_4]$.

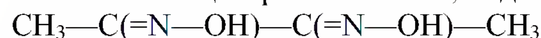
Неметаллы, выступающие в качестве центральных атомов, тоже могут иметь разную степень окисления. Так, кремний(IV) образует фторосиликат $K_2[SiF_6]$; хлор(0) — гидрат $[Cl_2{\bullet}(H_2O)_6]$, полученный ещё Фарадеем; иод, помещённый в раствор иодида калия, — комплекс $K[I(I_2)_3]$, в котором центральный атом имеет степень окисления -1.

В качестве нейтральных лигандов чаще всего выступают CO, H_2O и NH_3 (они входят в состав карбонилов, аквакомплексов и аммиакатов соответственно). Возможны и смешанно-лигандные комплексы, например $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Известно множество незаряженных органических лигандов: амины RNH_2, фосфины R_3P, ароматические соединения (бензол, пиридин) и т. д. Чаще же встречаются заряженные лиганды: галогениданионы, OH^-, CN^-, NO_2^-, ONO^- и т. д.

Последний случай демонстрирует изомерию лиганда. Другой пример — группа SCN^-, которая в зависимости от центрального металла может присоединяться к нему либо атомом серы

(тиоцианатные комплексы), либо атомом азота (изотиоцианатные комплексы). Лиганды, которые образуют лишь одну связь с центральным ионом, называются *монодентатными* (от *греч.* «монос» — «один» и *лат.* dentis — «зуб»).

Известно и множество *полидентатных* лигандов, которые могут занимать сразу несколько координационных мест. Если они координируются одним и тем же центральным атомом, образуются комплексы, которые называются *халатными* (от *греч.* «хеле» — «клешня»): лиганды как бы обхватывают центральный атом, подобно клешням краба. Так, диметилглиоксим



$CH_3—C(=N—OH)—C(=N—OH)—CH_3$

(реактив Чугаева) служит аналитическим реагентом на никель: он образует с ионами Ni^{2+} малиново-красный хелатный комплекс.

Один из самых известных лигандов — натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (другие названия: ЭДТА, комплексон III, хелатон III, трилон Б). Для связи с центральным атомом этот лиганд может

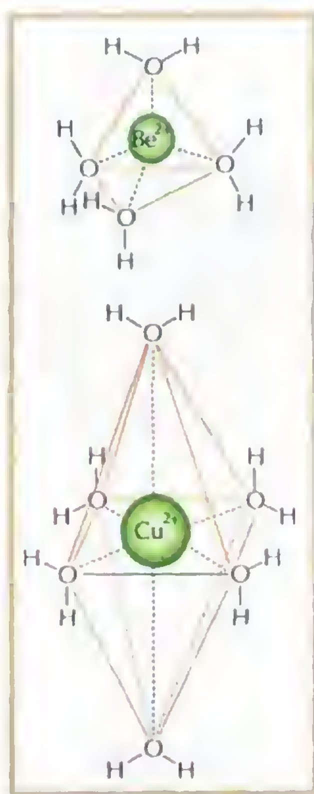
использовать до шести центров: четыре атома кислорода карбоксильных групп COO^- и неподелённые пары электронов двух атомов азота. ЭДТА легко связывает ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе и таким образом делает воду «мягкой». Известно, что тяжёлые металлы, например медь, даже в ничтожных концентрациях (разбавление в миллион раз) ускоряют окисление витамина С кислородом воздуха. В присутствии же всего 0,01% ЭДТА ионы металлов связываются так прочно, что не оказывают больше никакого вредного воздействия. Поэтому ЭДТА (под кодом Е386) применяют в пищевой промышленности в качестве консерванта и антиокислителя.

Как видим, комплексные соединения уже давно не считаются химической экзотикой, а их практическое применение расширяется с каждым годом.

Более того, без них немыслима жизнь. Лиганды (в виде органических гумусовых кислот) содержатся в почве. С их помощью нерастворимые соединения кальция, железа, других элементов переходят в растворимую форму и усваиваются растениями.

Например, на Гавайях есть плоскогорье, где почва окрашена в красный цвет, так как содержит более 20% оксида железа Fe_2O_3. Тем не менее растущие там ананасы страдают от недостатка железа. В такую почву надо вносить не железо, а комплексоны, которые переведут его в растворимую форму.

Наша кровь содержит комплексное соединение железа — гемоглобин, в нём атом железа, имея одну «координационную вакансию», может связываться с молекулой кислорода. При железодефицитной анемии (малокровии) количество гемоглобина в крови снижается. Для лечения назначают приём препаратов железа. Наиболее эффективны те, в которых железо связано в комплекс, например с аскорбиновой кислотой или никотинамидом (витамин РР). Похожий на гемоглобин комплекс есть и в зелёных растениях: если атом железа заменить атомом магния, получится основная часть хлорофилла. Связанные в комплексы ионы кобальта, молибдена, меди присутствуют в ферментах, без которых не может функционировать ни один живой организм.



ПСЕВДОНИМЫ

Не зная состава различных веществ, алхимики давали им произвольные названия, нередко очень длинные, неудобные для произношения и трудно запоминаемые. Одно и то же вещество могло иметь несколько имён. Например, к концу XVIII в. для сульфата меди существовало четыре названия, для карбоната меди — десять, для углекислого газа — двенадцать.

Некоторые названия химики ещё помнят, другие канули в Лету, и даже не всякий специалист по истории науки скажет, что такое «пригорело-древесная соль» (а это ацетат кальция, извлекаемый из продуктов сухой перегонки древесины) или «философская шерсть» (оксид цинка, который алхимики получали в виде рыхлого

порошка). А взять описания химических процедур... В работах М. В. Ломоносова, например, встречается выражение «распущенный подонок», что

КАЛИЙ ХЛОРОВИЧ И ДРУГИЕ

С разработкой системы названий химических соединений связаны и анекдотические истории. В 1870 г. комиссия по химической номенклатуре Русского физико-химического общества обсуждала предложение одного химика называть соединения по тому же принципу, по какому в русском языке строятся имена, отчества и фамилии. Например: Калий Хлорович (KCl), Калий Хлорович Кислов ($KClO_3$), Хлор Водородович (HCl), Водород Кислородович (H_2O). После долгих прений комиссия постановила: отложить обсуждение до января, правда, не указав при этом, какого года. С тех пор к этой теме больше не возвращались.

может смутить нынешнего читателя, хотя в современных поваренных книгах порой рекомендуют распустить (т. е. растворить) сахар в воде, а слово «подонок» в старину означало «осадок».

В конце XVIII в. А. Л. Лавуазье возглавил комиссию по созданию новой *химической номенклатуры (лат.* nomenclatura — «роспись имён»). В химии так называют систему правил, с помощью которых каждому веществу можно дать имя и, наоборот, зная название, записать его химическую формулу. Разработать единую, однозначную, простую и удобную номенклатуру — дело непростое. Даже сегодня мнения химиков на этот счёт расходятся.

По предложению Лавуазье новые названия дали химическим элементам, а также сложным веществам с учётом их состава, особенностей химических свойств. Так, элемент, который ранее Дж. Пристли именовал «дефлогистированным воздухом», К. В. Шееле — «огненным воздухом», а сам Лавуазье — «жизненным воздухом», по новой номенклатуре стал кислородом (тогда считали, что он обязательно входит в состав кислот). Кислоты получили названия по соответствующим элементам; в результате «селитряная дымистая кислота» превратилась в азотную, а «купоросное масло» — в серную. Для обозначения солей стали использовать названия кислот и соответствующих металлов (или аммония).
Принятие новой химической номенклатуры позволило систематизировать обширный фактический материал, что чрезвычайно облегчило изучение химии. Основные принципы, заложенные Лавуазье, сохранились до наших дней. Тем не менее и сами химики, и, особенно, непрофессионалы часто употребляют так называемые *тривиальные* (от *лат.* trivialis — «обыкновенный») названия, причём порой неверно. Так, например, говорят, что человеку, который почувствовал себя плохо, дают «понюхать нашатыря». Но ведь нашатырь (хлорид аммония) — соль без запаха! В данном случае это вещество путают

с нашатырным спиртом, который действительно имеет резкий запах и возбуждает дыхательный центр.

Массу тривиальных названий химических соединений используют художники, технологи, строители (охра, сурик, киноварь, глёт, пушонка и т. д.). В медицинских справочниках можно встретить до десятка и более различных синонимов для одного и того же препарата, который фирмы-производители в разных странах именуют по-своему (например, отечественный пирацетам — он же импортный ноотропил; венгерский седуксен — он же польский реланиум).

Среди химиков распространены «именные» названия многих соединений, особенно комплексных солей. Скажем, соль Цейзе $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]\cdot H_2O$ названа в честь датского химика Вильяма Цейзе (1789—1847), который в 1827 г. неожиданно для себя открыл соединение платины, содержащее органическое вещество этилен. Такие названия более удобны, чем полные научные. Так, вместо «нитрозодисульфонат калия» химик скажет «соль Фреми», вместо «гексагидрат двойного сульфата аммония-железа(П)» — «соль Мора» и т. д.

По современным правилам химической номенклатуры неорганических соединений каждое вещество получает согласно его формуле *систематическое* название, например: O_2 — дикислород, O_3 — трикислород, P_4O_{10} — декаоксид тетрафосфора, H_3PO_4 — тетраоксофосфат(V) водорода, $BaSO_3$ — триоксосульфат(IV) бария, $Cs_2Fe(SO_4)_2$ — тетраоксосульфат железа(П)-дицезия и т. д. Правда, нередко такое наименование трудно выговаривать, поэтому для некоторых распространённых соединений (кислот, их солей и т. д.) считаются допустимыми традиционные названия: O_2 — кислород, O_3 — озон, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота, $BaSO_3$ — сульфит бария. Но поскольку они не дают точного представления о составе химического соединения, для перехода от таких названий к формулам и наоборот требуются хорошая память и определённый навык.



СЕРНИСТЫЙ ГАЗ
Сулема
Гидроксид натрия, NaOH



АЛЕБАСТР
Сульфат кальция CaSO₄
Хлорат калия KClO₃
ГЛАУБЕРОВА СОЛЬ



ГОРЬКАЯ СОЛЬ
Едкое кали
Гидроксид калия KOH
ГИДРОКСИД НАТРИЯ NaOH
Известь гашеная (пушонка)
Ca(OH)₂ Гидроксид кальция



ДОМОВАЯ КНИГА

«САМЫЙ КОМПАКТНЫЙ СГУСТОК ЗНАНИЯ...»

Принято считать, что периодический закон был открыт Дмитрием Ивановичем Менделеевым 1 марта (17 февраля по старому стилю) 1869 г. Эта дата
стала привычной. А в действительности тогда имело место другое событие.
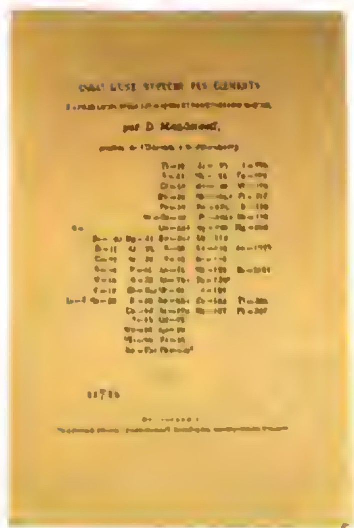
Тридцатилетний профессор Санкт-Петербургского университета к вечеру этого дня завершил разработку таблицы «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве».

Этот небольшой листок обычной писчей бумаги относится к числу наиболее ценных документов в истории человечества. Ныне он хранится в Музее-архиве Д. И. Менделеева при Санкт-Петербургском университете. Учёный отпечатал в типографии оттиски «Опыта системы...» с заглавиями на русском и французском языках и разослал их своим отечественным и зарубежным коллегам. Внизу оттиска на французском языке стояла дата по европейскому календарю: «1.Ш. 69». Вот почему, вероятно, с ней и стали связывать открытие периодического закона.

«Опыт системы...» — ещё прообраз будущей естественной системы элементов. Только спустя два года она приобрела законченный вид.



Автограф полной таблицы элементов Д. И. Менделеева, переписанной набело для отправки в типографию 17 февраля 1869 г.



Листок с «Опытом системы элементов» Д. И. Менделеева, отпечатанный на французском языке для рассылки иностранным учёным.

172

Но ни о какой формулировке закона 1 марта 1869 г. не было и речи. Лишь в статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов», написанной спустя четыре дня, Менделеев делает вывод: «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств».

Два с лишним года учёный посвятит созданию основ учения о периодичности. Он введёт представление о периодах — малых и больших — и о группах системы элементов. Назовёт её периодической. И даст, наконец, чёткую формулировку закона:

Измеримые физические и химические свойства элементов стоят в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Опираясь на систему, Менделеев совершит то, что впоследствии философы и историки науки назовут научным подвигом: предскажет существование и свойства нескольких, неизвестных ещё элементов — будущих галлия, скандия и германия. Так в химии начнётся эпоха научного прогнозирования.

Закон и система далеко не сразу получили признание научного сообщества, а только после того как были открыты три предвиденных элемента. Но оставалось немало нерешённых проблем. Да и новые достижения науки заставляли усомниться: а так ли всё гладко в таблице Менделеева?

Серьёзные трудности преподнесло ей открытие благородных газов, казалось бы, неспособных вступать в химические реакции, и множества (более 30) так называемых радиоэлементов, для которых в системе не хватало вакантных мест. (Впоследствии выяснилось, что это изотопы ограниченного числа элементов: радия, тория, свинца, висмута и др.) Было неизвестно, существуют ли в природе элементы легче водорода и тяжелее урана. Кроме того, царила неразбериха в области редкоземельных элементов: никто не мог объяснить, почему они так похожи друг на друга и сколько же их всего — этих химических близнецов?



Кабинет
Д. И. Менделеева.

А главное, загадку представляли причины периодического изменения свойств элементов. После создания модели атома Резерфорда — Бора (1911 — 1913 гг.) было доказано: свойства элементов периодически изменяются по мере роста заряда атомного ядра *(Z),* численно равного порядковому номеру соответствующего элемента. Это единственный случай, когда фундаментальный закон природы существенно изменил свою формулировку. Теперь она звучит так:

Свойства элементов и образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.

Выяснилось, сколько элементов должно располагаться в промежутке между водородом и ураном — четко определёнными нижней и верхней границами системы — и сколько ещё остаётся не открытыми. Наконец, была разработана теория периодической системы.

С тех пор сколь либо принципиальных изменений таблица Менделеева не претерпевала.



ОСНОВЫ

ХИМІИ

Д. Менделеева.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Титульный лист первого издания книги А. И. Менделеева «Основы химии».

Периоды	Ряды	A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A VIII	VIII B	
1	1	H 1 1,0079 Водород						H	He 2 4,00260 Гелий		
2	2	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,01218 Бериллий	B 5 10,81 Бор	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,9994 Кислород	F 9 18,9984 Фтор	Ne 10 20,179 Неон		
3	3	Na 11 22,98977 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	Al 13 26,98154 Алюминий	Si 14 28,0855 Кремний	P 15 30,97376 Фосфор	S 16 32,06 Сера	Cl 17 35,453 Хлор	Ar 18 39,948 Аргон		
4	4	K 19 39,0983 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	21 Sc 44,9559 Скандий	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,9415 Ванадий	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,9332 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель
	5	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,38 Цинк	Ga 31 69,72 Галлий	Ge 32 72,59 Германий	As 33 74,9216 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром	Kr 36 83,80 Криптон		
5	6	Rb 37 85,4678 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	39 Y 88,9059 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,9064 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [98] Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,9055 Родий	46 Pd 106,42 Палладий
	7	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	In 49 114,82 Индий	Sn 50 118,69 Олово	Sb 51 121,75 Сурьма	Te 52 127,60 Теллур	I 53 126,9045 Иод	Xe 54 131,29 Ксенон		
6	8	Cs 55 132,9054 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	57 La* 138,9055 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,9479 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина
	9	79 Au 196,967 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	Tl 81 204,383 Таллий	Pb 82 207,2 Свинец	Bi 83 208,9804 Висмут	Po 84 [209] Полоний	At 85 [210] Астат	Rn 86 [222] Радон		
7	10	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 226,0254 Радий	89 Ac** 227,0278 Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [266] Сиборгий	107 Bh [264] Борий	108 Hs [269] Гассий	109 Mt [268] Мейтнерий	110 [271]
	11	111 [272]	112 [277]	113	114 [289]	115	116	117	118 [293]		

*Лантаниды (лантаноиды)

58 Ce Церий	59 Pr Празеодим	60 Nd Неодим	61 Pm Прометий	62 Sm Самарий	63 Eu Европий	64 Gd Гадолиний	65 Tb Тербий	66 Dy Диспрозий	67 Ho Гольмий	68 Er Эрбий	69 Tm Тулий	70 Yb Иттербий	71 Lu Лютеций

**Актиниды (актиноиды)

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

1 2
H He

Лестничная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

s-элементы
p-элементы
d-элементы
f-элементы

3 4 5 6 7 8 9 10
Li Be B C N O F Ne

11 12 13 14 15 16 17 18
Na Mg Al Si P S Cl Ar

19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr

37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe

55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86
Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn

87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118
Fr Ra Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr Rf Db Sg Bh Hs Mt

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ																															
	1	2	3															4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	I A	II A	III B															IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	1 H																															2 He
2	3 Li	4 Be																									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg																									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc															22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y															40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	113	114	115	116	117	118

Разная точность указания атомных масс в таблице связана с тем, что распределение изотопов ряда элементов в природных объектах подвержено колебаниям; более того, в некоторых геологических образцах отклонения от среднего значения могут быть существенными. Для таких элементов (например, Li, Kr, Sr, Pb) определять значения A_r с точностью даже до пяти значащих цифр не имеет смысла. С большей точностью значения A_r определены для так называемых элементов-одиночек, которые представлены в природе единственным стабильным (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi) или долгоживущим (Th) нуклидом. Для элементов, не имеющих ни одного стабильного изотопа, значения A_r приведены в тех случаях, когда элемент можно выделить из природных объектов в количествах, достаточных для исследований (Ra, Ac, Th, Pa, U, Np). Для остальных радиоактивных элементов приведены (в квадратных скобках) лишь массовые числа наиболее долгоживущих изотопов. Для элементов с Z>103 самые долгоживущие изотопы, возможно, ещё не открыты.

Наряду с короткопериодной формой периодической системы Д. И. Менделеев создал и длиннопериодный вариант, который ныне утверждён ИЮПАК в качестве основного. ИЮПАК рекомендует сплошную нумерацию групп арабскими цифрами от 1 до 18. Лестничная форма периодической системы была составлена Н. Бором.

Длиннопериодная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ
(1834—1907)



«Твой папа вот какой: он давно ВСЁ знает, что бывает на свете. Во всё проник. Не укрывается от него ничего. Его знание самое полное. Оно происходит от гениальности, у простых людей такого не бывает», — прочла невеста Александра Блока Любовь Менделеева в его письме от 15 мая 1903 г. «Из всех признаков, отличающих гениальность и её проявление, два, кажется, являются наиболее показательными: это, во-первых, способность охватывать и объединять широкие области знания и, во-вторых, способность к резким скачкам мысли, к неожиданному сближению фактов и понятий, которые для обыкновенного смертного кажутся далеко стоящими друг от друга и ничем не связанными... Эти черты мы как раз и находим у Менделеева» — так писал Лев Александрович Чугаев в начале 20-х гг. XX в.

Совершенно разные люди, поэт и учёный-химик, пожалуй, наиболее чутко уловили суть духовного облика Дмитрия Ивановича Менделеева. «Во всё проник...». Не было в России XIX в. мыслителя, хотя бы близко к нему стоящего по размаху деятельности. Не было естествоиспытателя, получившего столь же широчайшее признание научного мира Европы и Америки. Не было учёного, чей авторитет в деловых и правительственных кругах оказался бы столь же высок.

Очерчивая круг его интересов, Чугаев называл химию, физику, гидродинамику, метеорологию. Упоминал химическую технологию и «другие, сопредельные с химией и физикой, дисциплины». Считал Менделеева «оригинальным мыслителем в области учения о народном хозяйстве... который видел и понимал задачи и будущность России лучше представителей нашей официальной власти». Для Менделеева такая масштабность интересов была органичной. По поводу разносторонности своих исследований он однажды заметил: «всё находится в генетической связи».

В дневнике 10 июля 1905 г. учёный записал: «Всего более четыре предмета составили моё имя: периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и „Основы химии"». Какую же оценку вынесло время этим творческим озарениям Менделеева?

«Основы химии», только при его жизни вышедшие в свет восемью изданиями (первое в 1868—1871 гг., восьмое в 1906 г.), были не столько учебником, сколько своеобразной энциклопедией химических знаний, непрестанно пополнявшейся и совершенствовавшейся на протяжении почти четырёх десятилетий. И по сей день «Основы химии» представляют ценнейший документ для историков науки.

Гидратная теория растворов, разработанная Менделеевым в 1887 г., сыграла роль в формировании классиче-

Пробовали подсчитать, сколько вариантов графического изображения периодической системы предлагалось разными учёными. Оказалось, больше 500. Причём 4/5 — это таблицы, а остальное — геометрические фигуры, математические кривые и т. п. Во многих случаях авторами двигало стремление внести некоторые усовершенствования в систему, но нередко новаторство оборачивалось оригинальничанием. В итоге практическое применение нашли четыре вида таблиц: короткая, полудлинная, длинная и лестничная (пирамидальная). Каждая имеет свои достоинства, и едва ли следует обсуждать, какая из них предпочтительней. Мы будем использовать короткую форму.

Главные структурные фрагменты периодической системы — периоды и группы элементов. В шести периодах все клетки заполнены, седьмой ещё не завершён. Группы подразделяются на главные *(A)* и побочные *(B)*. Элементы первых трёх (малых, по терминологии Менделеева) периодов входят исключительно в главные подгруппы. Водород в силу уникальности своих свойств не имеет определённого «пристанища», а потому его символ фигурирует дважды — в IA-подгруппе и VIIA-подгруппе. Все периоды, кроме первого, начинаются щелочными металлами и заканчиваются благородными газами. Эти истины составляют, так сказать, «азбуку» таблицы Менделеева.

С точки зрения математики структура периодической системы оказывается в высокой степени гармоничной. Число элементов в каждом периоде

ских представлении о растворах. Однако эта роль не стала сколь либо значительной.

В 70—80-х гг. отчётливо проявляется «физическая составляющая» творчества Менделеева. С полным основанием его можно отнести к крупнейшим русским физикам второй половины XIX в. Почти двести работ он публикует в этот период; две трети из них посвящены исследованиям упругости газов, проблемам метеорологии, измерениям температуры верхних слоёв атмосферы. Он устанавливает зависимость изменения атмосферного давления с высотой; разрабатывает оригинальную конструкцию барометра.

Главное достижение Менделеева-физика — вывод обобщённого уравнения состояния идеального газа (1874 г.). Оно было впервые предложено в 1834 г. французским физиком и инженером Бенуа Полем Эмилем Клапейроном (1799—1864). Менделеев ввёл в уравнение универсальную газовую постоянную R. В результате оно приобрело современный вид: $pV=nRT$, где n — количество вещества.

В 1 892 г. учёный становится управляющим Депо образцовых гирь и весов (позднее — Главная палата мер и весов) и фактически прекращает экспериментальные исследования по химии. Он активно выступает за введение метрической системы в России. Уделяет большое внимание изготовлению и сверке эталонов массы и длины. Словом, подводит прочный фундамент под отечественную метрологию. Повышение точности взвешивания становится для Менделеева важнейшей исследовательской проблемой. Он вносит оригинальные усовершенствования в конструкцию весов. Эта в практическом смысле весьма важная работа, образно говоря, представляла лишь «надводную часть айсберга».

Точности измерений Менделеев придавал такое значение потому, что исподволь искал пути к выяснению причин всемирного тяготения и природы массы. В своих статьях он не раз поднимал эти проблемы. Замечал, например: «Без понятий о массах, действующих друг на друга — химия была бы лишь описательным (историческим) знанием. Но что такое есть масса или количество вещества — по самому своему существу — того, сколько я понимаю, не знают ещё вовсе». И развивал мысль: «От массы вещества находятся в прямой зависимости тяготение, притяжение на близких расстояниях и много иных явлений. Нельзя же думать, что химические силы не зависят от массы. Зависимость оказывается потому, что свойства простых и сложных тел определяются массами атомов, их образующих». Эти слова он написал незадолго до

кончины. Но ещё в 1889 г. утверждал: «Немудрено, что, не зная ничего ни о причинах тяготения и масс, ни о природе элементов, мы не понимаем причины периодического закона».

В дневниковой записи Менделеев поставил периодический закон на первое место. И заявлял там же: «По видимости периодическому закону — будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает...». В XX столетии эти надежды учёного многократно оправдывались. Вся глубина периодического закона и периодической системы выявилась особенно отчётливо, когда они получили строгое физическое объяснение.

Менделеев считал химию наукой о химических элементах, и это определение имеет «права гражданства». Но пока элементы являли собой хаотическое множество, а не были должным образом упорядочены, сведены в стройную систему, химия не могла приобрести той целостности, какую она приобрела благодаря менделеевскому учению о периодичности.

равняется удвоенному квадрату натурального числа:

Период	Количество элементов
1	$2 \cdot 1^2 = 2$
2	$2 \cdot 2^2 = 8$
3	$2 \cdot 2^2 = 8$
4	$2 \cdot 3^2 = 18$
5	$2 \cdot 3^2 = 18$
6	$2 \cdot 4^2 = 32$
7	$2 \cdot 4^2 = 32$

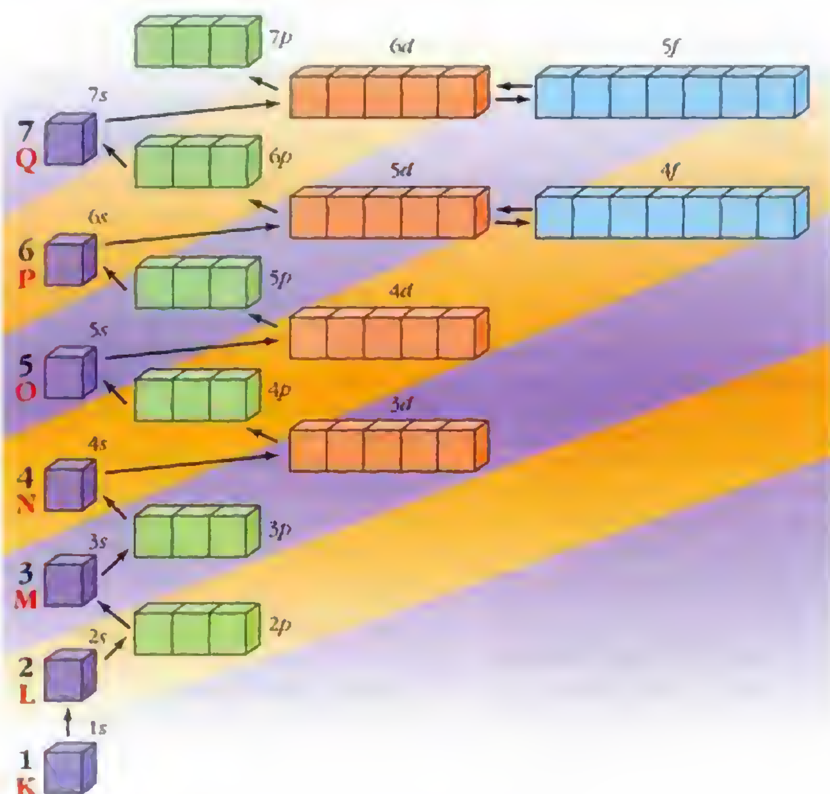
Двойка — первое среди простых чисел — оказывается своеобразным «метрономом», задающим определённый ритм построению периодов.

Согласно разработанной в 20-х гг. XX в. теории периодической системы, в атомах существуют оболочки и подоболочки, содержащие электроны, максимально возможное количество которых выражается формулой $2n^2$

(n — так называемое главное квантовое число, номер оболочки, соответствующий номеру периода). Оболочки (уровни) иногда обозначают латинскими буквами *K, L, M, N, O, P, Q*. Они способны вместить соответственно 2, 8, 18, 32... электрона. Каждая оболочка состоит из нескольких подоболочек (подуровней), которые обозначаются *s, p, d, f, g*... Число подоболочек совпадает с номером оболочки. Максимальные количества электронов на *s*-,*p*-, *f*-подуровнях равны 2, 6, 10, 14... и определяются по формуле $2(2l- 1)$, где l — орбитальное квантовое число (для s-подоболочки l=1, для *p* — 2, для *d* — 3 и т. д.).

У каждого следующего элемента количество электронов увеличивается на один. А поскольку в каждом периоде у атомов добавляется новая

* Для обозначения подуровней в своё время взяли начальные буквы английских названий, отражающих особенности серии спектральных линий: sharp — «резкая», principal — «главная», diffuse — «размытая», fundamental — «основная», а буква *g* просто следует за *f* в алфавите.



Порядок заполнения электронных уровней в атоме.

электронная оболочка, самой простой схемой построения системы представляется такая, где на протяжении периода оболочка равномерно заполняется до максимальной ёмкости.

Это и наблюдается в первом и втором периодах. К началу третьего периода *К*- и *L*-уровни (*n*=1 и *n*=2) оказываются завершены.

Следуя этой логике, можно ожидать окончательного заполнения *М*-оболочки (*n* = 3, 18 электронов) у элементов третьего периода. Но элементов в этом периоде только восемь. Поэтому все десять вакантных мест *d*-подуровня пустуют. В четвёртом периоде (*n*=4) у калия и кальция начинается заполнение s-подоболочки четвёртого, *N*-уровня, а вот последующие десять элементов (от скандия до цинка) завершают построение *d*-подоболочки предыдущего, третьего уровня (*n*=3). Последние шесть элементов периода доводят *р-подуро*вень *N*-уровня до завершённого вида.

Однако на этом уровне остаются ещё две подоболочки — *d* и *f* . Заполнение первой из них состоится в пятом, а второй — в шестом периоде.

Заселение электронных подуровней в пятом периоде происходит аналогично четвёртому: *d*- и *f*-подоболочки ожидают своей очереди и будут застраиваться в последующих периодах.

Шестой период знаменателен тем, что в нём начинается насыщение *f*-подоболочки *N*-уровня. Третий по счёту элемент периода — лантан — получает электрон на *d*-подоболочку *О*-оболочки (*n*=5), а затем у элементов с 58-го по 71-й (церий — лютеций) заполняется *f*-подуровень четвёртого, *N*-уровня. Это семейство из 14 элементов (по числу *f*-электронов) получило название «лантаниды», т. е. «следующие за лантаном» (подробнее см. статью «Многодетное семейство»). Начиная с гафния, традиционная схема повторяется: *d*-подуровень *Р*-уровня (*n*=6) постепенно заселяется электронами, и в последних шести клетках шестого периода достраивается 6*p*-подоболочка.

В седьмом, неоконченном периоде семейство элементов, у которых происходит заполнение *f*-подоболочки *Р*-уровня, следует за актинием и носит название «актиниды».

Общую последовательность формирования электронных конфигураций атомов в периодах по мере увеличения *Z* можно записать в виде: 1*s*→2*s*→2*p*→3*s*→3*p*→4*s*→3*d*→4*p*→5*s*→ →4*d*→5*p*→6*s*→5*d*, 4*f*→6*p*→7*s*→6*d*, 5*f*→7*p*.

Эта схема получила обоснование в рамках методов квантовой механики. В соответствии с её представлениями на смену оболочкам и подоболочкам пришли понятия «энергетический уровень» и «подуровень». Однако и прежние термины продолжают использоваться для объяснения явления периодичности.

Таким образом, начиная с четвёртого периода, в атомах происходит «ступенчатое» заполнение электронных оболочек и подоболочек В зависимости от того, какая именно под-оболочка заполняется у данного

элемента, его относят к *s*-, *p*-, *d*- или *f*-элементам. В приведённых таблицах соответствующие им клетки окрашены в разные цвета: красный *(s)*, жёлтый *(p)*, синий *(d)* и зелёный (*f*).

Великое множество раз воздавали хвалу периодической системе химики и физики, историки науки и философы. «Вероятно, это самый компактный и полный значения сгусток знания, когда-либо изобретённый человеком», — сказал знаменитый американский астроном Харлоу Шепли (1885—1972). Не преувеличивал ли её значение человек, далёкий от химических реалий? Ни в коем случае. Разве что прилагательное «изобретённый» выбрано не очень удачно. Периодическую систему нельзя было «изобрести».

Она является уникальным «банком данных», поскольку содержит богатейшую информацию о свойствах химических элементов, формах их соединений, закономерностях построения электронных конфигураций атомов. Система — это графический (табличный) «образ» периодического закона, не имеющего количественного выражения в виде какой-либо математической формулы или уравнения.

Всего в семи периодах таблицы 118 клеток. Но только в 109 стоят символы элементов и записаны их названия.

Химические элементы распространены в природе весьма неравномерно. Более 99% от массы земной коры составляют всего девять элементов (кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и титан). Все они расположены в верхней части периодической системы. Здесь же находятся элементы-органогены — углерод, водород, азот, кислород.

В свободном виде подавляющее большинство элементов — твёрдые при комнатной температуре вещества. Жидкими являются бром и ртуть, газообразными — водород, азот, кислород, фтор, хлор и благородные газы.

Издавна принято подразделять элементы на металлы и неметаллы, хотя резкой границы между ними провести нельзя. Металлами являются все *s*-элементы (кроме водорода и гелия), *d*- и *f*-элементы. Среди *p*-элементов чётко выраженных металлов — десять, остальные — неметаллы (к последним принадлежат и 1*s*-элементы — водород и гелий).

В главных подгруппах содержатся исключительно *s*- и *p*-элементы, в побочных — *d*-элементы. У элементов главных подгрупп заполняется внешняя электронная оболочка, у элементов побочных — предшествующие. Проблема размещения *f*-элементов (лантанидов и актинидов) решается по-разному в зависимости от формы таблицы Менделеева. Лантаниды по своим свойствам соответствуют III*B*-подгруппе. К ней «приписываются» и актиниды, хотя их химия отличается гораздо большим разнообразием.

Особенности изменения свойств элементов в подгруппах описаны в соответствующих статьях настоящего тома. В малых (первый — третий) и больших (четвёртый — седьмой) периодах с ростом *Z* свойства изменяются по-разному. Первый содержит лишь два неметалла — Н и Не. Завершённая *K*-оболочка у гелия весьма прочна, чем и объясняется его полная химическая инертность. Во втором (Li — Ne) и третьем (Na — Ar) периодах наблюдается резко выраженное ослабление металлических свойств и нарастание неметаллических. Устойчивые восьмиэлектронные внешние оболочки Ne и Ar также обусловливают неспособность этих элементов образовывать химические соединения. В

четвёртом (K — Kr) и пятом (Rb — Xe) *s*- и *p*-элементы разделены «вставками» из 10 переходных металлов, *d*-элементов.
У элементов больших периодов смена металлических свойств неметаллическими происходит более плавно. В атомах тяжёлых благородных газов *s*- и *p*-электроны внешнего слоя способны переходить на вакантные *d*-орбитали, поэтому удалось получить немало соединений этих элементов, главным образом, ксенона. В шестом периоде (Cs — Rn) к неметаллам определённо относится только радон, тогда как у астата металлические свойства проявляются уже довольно отчётливо. Наконец, в седьмом периоде



Весы, изобретённые Д. И. Менделеевым.

(Fr — 118) лишь завершающий элемент, по-видимому, также должен бы оказаться единственным неметаллом. Таким образом, для элементов этих двух периодов металлическое состояние становится существенно преобладающим.
Все химические элементы произошли в результате космических процессов ядерного синтеза задолго до того, как образовалась Солнечная система. Существующие на Земле элементы различаются по своему происхождению. Те, что имеют стабильные или только радиоактивные, но долгоживущие изотопы (торий и уран), можно назвать первичными. Естественные радиоактивные элементы, входящие в радиоактивные «семейства», являются вторичными. Периоды полураспада их изотопов гораздо меньше возраста нашей планеты; поэтому их первоначальные «запасы» уже давным-давно исчезли. Теперь эти элементы постоянно образуются как продукты последовательных радиоактивных распадов урана и тория. Периодическая система стала важнейшей вехой в развитии атомно-молекулярного учения. Благодаря ей сложилось современное понятие «химический элемент» и были уточнены представления о простых веществах и соединениях.

ВОДОРОД. САМЫЙ ПЕРВЫЙ

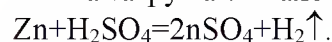
В трудах химиков XVI—XVIII вв. упоминался «горючий» или «воспламеняемый воздух», который в сочетании с обычным давал взрывчатые смеси.



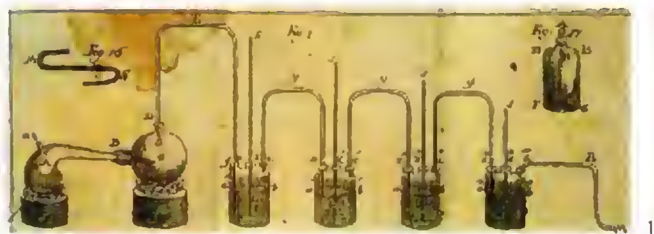
Аппарат Киппа. В 1862 г. нидерландский промышленник Петрус Якоб Кипп (1808—1864) сконструировал устройство, позволяющее получать водород и регулировать его ток. Для ускорения процесса в реакционную смесь добавляют несколько кристалликов медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Выделяющаяся по реакции замещения $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ медь осаждается на поверхности цинка, образуя с ним гальваническую пару.

Получали его, действуя на некоторые металлы (железо, цинк, олово) разбавленными растворами кислот — серной и соляной. Первым учёным, описавшим свойства этого газа, был Г. Кавендиш. Он определил его плотность и изучил горение на воздухе, однако приверженность теории флогистона помешала исследователю разобраться в сути происходящих процессов. Кавендиш принял «горючий воздух» (водород) за чистый флогистон — невидимую субстанцию, которую тела теряют при горении или при растворении в кислотах. Тогда металлы считали сложными веществами, содержащими флогистон, его-то они якобы и выделяют под действием кислоты.

Дальнейшее развитие химии показало ошибочность этой теории. Теперь общеизвестно, что водород входит в состав кислот, а металлы являются простыми веществами. Однако способ получения водорода, открытый в те времена, используется в лабораториях до сих пор. Для этого в аппарат Киппа загружают палочки, отлитые из цинка, и заливают 20-процентную серную кислоту:



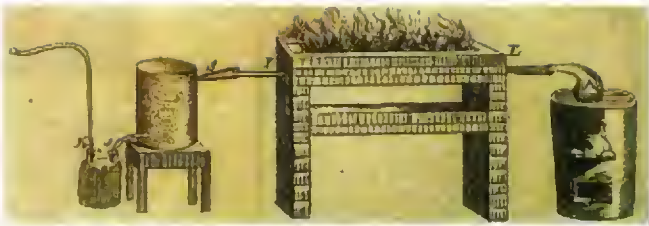
$Zn + H_2SO_4 = 2nSO_4 + H_2\uparrow$.



1

Приборы для получения водорода действием кислоты на металл (1) и для разложения воды (2). Из книги А. Л. Лавуазье «Основы антифлогистонной химии». Издание 1792 г.

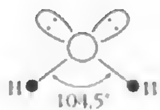
2



Пары воды, нагретой до кипения в реторте А, пропускают через накалённую на жаровне железную трубку EF. Образующийся водород собирают над водой в сосуд К. Пары воды, не вступившие в реакцию, охлаждаются в холодильнике S, вода конденсируется в сосуде К.

А. Л. Лавуазье в 1779 г. получил водород при разложении воды, пропуская её пары через раскалённую докрасна железную трубку с железными опилками. При температуре красного каления (800 °С) железо вступает в реакцию с водяным паром, и выделяется водород: $3Fe+4H_2O=Fe_3O_4+4H_2\uparrow$.

Лавуазье также доказал, что при взаимодействии «горючего воздуха» с кислородом образуется вода, причём газы реагируют в объёмном соотношении 2:1. Это позволило учёному



Строение молекулы воды.

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

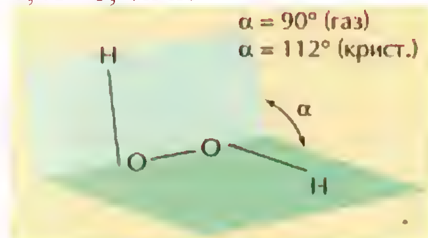
Почти в каждой домашней аптечке имеется пузырёк 3-процентного раствора перекиси — пероксида водорода H_2O_2. Его используют для дезинфекции ран, остановки кровотечений.

Каков механизм действия препарата? Входящий в состав плазмы крови фермент каталаза (белок, содержащий железо) вызывает каталитическое разложение пероксида:


$2H_2O_2=2H_2O + O_2\uparrow$.

Выделяющийся при этом кислород убивает микроорганизмы и закупоривает сосуды, тем самым способствуя прекращению кровотечения. Интересно, что реакция разложения пероксида ускоряется и при внесении в раствор некоторых соединений переходных металлов, например оксида марганца (IV) MnO_2, дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Чистый пероксид водорода представляет собой бесцветную жидкость с температурой плавления -0,41 °С; он не-



ограниченно смешивается с водой, растворяется в этиловом спирте и эфире. Вещество устойчиво лишь в темноте и в отсутствие примесей: даже ничтожные количества ионов переходных металлов вызывают его разложение, приводящее к взрыву. Поэтому промышленность обычно выпускает 30-процентный раствор пероксида, называемый пергидролем. Но и с ним обращаться нужно крайне осторожно: при попадании на кожу пергидроль вызывает ожоги. А если вы нечаянно глотнули раствор перекиси, необходимо немедленно выпить побольше воды, принять рвотное средство и вызвать врача.

В пероксиде водорода валентность не совпадает со степенью окисления. Атомы кислорода в нём образуют по две ковалентные связи, т. е. двухвалентны. Если же подсчитать их формальный заряд (степень окисления), то он окажется равным -1: $H^{+1}{}_2O^{-1}{}_2$.

Поэтому вещество может проявлять свойства как окислителя:


$H_2O^{-1}{}_2+2KI+ H_2SO_4=I_2+K_2SO_4+2H_2O^{-2}$,

так и восстановителя:


$2KMnO_4+5H_2O^{-1}_2+3H_2SO_4= 2MnSO_4+5O^0_2+K_2SO_4+8H_2O$.

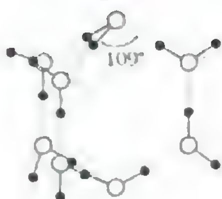
Подобно тому как в воде атомы водорода способны замещаться на активный металл, из пероксида водорода могут быть получены пероксиды металлов, например гидрат пероксида кальция:


$Ca(OH)_2+H_2O_2+ 6H_2O=CaO_2•8H_2O$.

181



Солнце в рентгеновском диапазоне. Видимые на снимке яркие вспышки — мощные взрывы. При этом протекают ядерные реакции: ${}^1_1H+{}^2_1H\to{}^3_2He$; ${}^2_1H+{}^3_1H\to{}^4_2He+{}^1_0n$.



Структура льда. Фрагменты $(H_2O)_8$ сохраняются и в жидкой воде. Внутрь таких агрегатов попадает часть молекул H_2O, поэтому плотность воды оказывается выше плотности льда.

определить состав воды — H_2O. Название элемента — Hydrogenium — Лавуазье и его коллеги образовали от греческих слов «гидор» — «вода» и «геннао» — «рождаю». Русское слово «водород», т. е. «рождающий воду», является точным переводом латинского названия.

Водород относится к числу наиболее распространённых химических элементов. В земной коре он встречается почти исключительно в виде соединений: входит в состав нефти, природного газа, каменного угля, некоторых минералов. В свободном состоянии он обнаружен в незначительном количестве в вулканических газах, а также среди продуктов разложения органических веществ микроорганизмами. Но конечно, самое известное соединение водорода — это его оксид, вода. По оценкам учёных, на Земле $1,4•10^{18}$ т поверхностных вод, и ещё около $1,3•10^{13}$ т — в виде пара в атмосфере. Обширны также запасы подземных вод.

Кроме того, водород — самый распространённый элемент во Вселенной. Энергия, излучаемая Солнцем и другими звёздами, выделяется в результате ядерных реакций с участием его ядер.

Элемент образует несколько изотопов: наряду с обычным водородом с относительной атомной массой 1 (его называют протием, ^1H), на Земле встречаются два тяжёлых изотопа — дейтерий (^2H, или D) и тритий (^3H, T). Содержание дейтерия в природном водороде очень незначительно: лишь один из 100 тыс. атомов водорода является атомом дейтерия. Этот изотоп был выделен в 1931 г. при испарении жидкого водорода. Радиоактивного трития в природе ещё меньше — примерно один атом на каждые 10^{18} атомов ^1H. Недавно зафиксировано образование сверхтяжёлых изотопов водорода — ^4H и ^5H.

Водород — бесцветный газ без вкуса и запаха, *слабо* растворимый в воде. Он в 14,5 раз легче воздуха — самый лёгкий из газов. Поэтому водородом раньше наполняли аэростаты и дирижабли.

При температуре -253 °С водород сжижается. Эта бесцветная жидкость — самая лёгкая из всех известных: 1 мл её весит меньше десятой доли грамма. При -259 °С жидкий водород замерзает,

превращаясь в бесцветные кристаллы. Как полагают некоторые исследователи, при высоких давлениях удастся сжать водород до такой степени, что он превратится в металл — приобретёт металлический блеск и электро-

ГРЕМУЧИЙ ГАЗ

С кислородом воздуха водород образует взрывчатую смесь — гремучий газ. Поэтому при работе с водородом необходимо соблюдать особую осторожность. Прежде чем поджечь, его надо предварительно проверить на чистоту. Для этого водородом наполняют небольшую пробирку (так как он легче воздуха, достаточно перевернуть её вверх дном) и отверстием подносят к пламени горелки. Чистый водород сгорает почти бесшумно, а в смеси с воздухом издаёт характерный громкий хлопок. Взрыв гремучего газа в пробирке не представляет опасности для экспериментатора, однако при использовании плоскодонной колбы, стакана или посуды из толстого стекла можно серьёзно пострадать.

Вот какая история произошла с французским химиком, директором Парижского музея науки Пилатром де Розье (1756—1785). Как-то он решил проверить, что будет, если вдохнуть водород; до него никто такого эксперимента не проводил. Не заметив никакого эффекта, учёный решил убедиться, проник ли водород в лёгкие. Он ещё раз глубоко вдохнул этот газ, а затем выдохнул его на огонь свечи, ожидая увидеть вспышку пламени. Однако водород в лёгких экспериментатора смешался с воздухом, и произошёл сильный взрыв. «Я думал, что у меня вылетели все зубы вместе с корнями» — так Розье характеризовал испытанные ощущения. Впрочем, он остался очень доволен опытом, который чуть не стоил ему жизни.

Кстати сказать, это был не единственный отчаянно смелый поступок учёного. В ноябре 1783 г. он впервые в мире (в сопровождении армейского офицера маркиза д'Арланда) отважился совершить путешествие на воздушном шаре, поднявшись на высоту 1 км и пролетев за 25 минут около 10 км. И всё же тяга к риску стоила химику жизни. В июне 1785 г. Розье решил перелететь пролив Ла-Манш, но шар загорелся, и учёный, не достигший и 30-летнего возраста, погиб.

проводность (недаром этот элемент расположен в одной подгруппе с щелочными металлами). Но пока попытки получить металлический водород не увенчались успехом.

Молекулы H_2 настолько малы, что способны легко проходить не только через мелкие поры, но и сквозь металлы. Некоторые из них, например никель или палладий, могут поглощать большое количество водорода и удерживать его в атомарном виде в пустотах кристаллической решётки. Нагретая до 250 °С палладиевая фольга свободно пропускает водород; этим пользуются для тщательной очистки его от других газов.

Подобно H_2, дейтерий при нормальных условиях — газ, состоящий из молекул D_2. Однако по сравнению с обычным водородом он имеет более высокую температуру кипения
(-249 °С).

Тяжёлая вода — оксид дейтерия

D_2O — внешне очень похожа на обычную, а по свойствам несколько отличается от неё. Так, при атмосферном давлении D_2O закипает при 101,4 °С, имеет более высокую плотность (1,1 г/см^3 при 20 °С) и менее летуча. Многие реакции в тяжёлой воде протекают медленнее, чем в обычной, и это используется для изучения их механизма. Основной же потребитель тяжёлой воды — ядерная техника, где она применяется как замедлитель нейтронов.

Водород — активное вещество, легко вступающее в химические реакции. При его горении выделяется много теплоты, а единственным продуктом реакции является вода: $2H_2+O_2=2H_2O$. О столь экологически чистом топливе можно только мечтать! Однако развитие водородной энергетики сдерживает высокая степень риска при работе с этим газом, а также трудности его хранения.

Чёрный порошок оксида меди при нагревании легко восстанавливается водородом до меди: $CuO+H_2=Cu+H_2O$. Так же можно восстановить до металлов оксиды железа Fe_2O_3, вольфрама WO_3, кадмия CdO, свинца PbO и некоторые другие. Оксиды многих неметаллов и активных металлов (CaO, Al_2O_3 и др.) с водородом не реагируют.

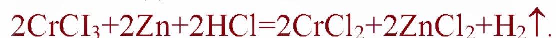
Водород способен выступать и в роли окислителя. Так, он взаимодействует с активными металлами с образованием гидридов — ионных соединений, построенных по типу солей: $Ca+H_2=CaH_2$ (гидрид кальция). Реакция протекает при нагревании кальция в токе водорода при 400—500 °С. Гидриды — порошки серого цвета, разлагающие воду: $CaH_2+2H_2O=Ca(OH)_2+2H_2\uparrow$.

Используется водород в производстве аммиака, метанола, хлороводорода, для гидрирования растительных жиров (при выработке маргарина), а также для восстановления металлов (молибдена, вольфрама, индия) из оксидов. Водород-кислородным пламенем (3000 °С) сваривают и режут тугоплавкие металлы и сплавы. Жидкий водород служит ракетным топливом.

В промышленности водород получают электролизом водных растворов солей (например, NaCl, Na_2SO_4), а также при конверсии (от *лат.* conversio — «превращение», «изменение») твёрдого и газообразного топлива —

ВОДОРОД В МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ

Атомарный водород — гораздо более сильный восстановитель, чем обычный, состоящий из молекул H_2. Так нельзя ли получить его нагреванием молекулярного водорода? Оказывается, распад молекул водорода на атомы (термическая диссоциация) начинается лишь при температурах порядка 2000 °С — настолько прочной является молекула H_2. Работать с этим газом при таких температурах в лабораторных условиях практически невозможно. Однако уже давно было замечено, что водород, выделяющийся при разложении водой амальгамы натрия, а также при взаимодействии активных металлов (в частности, цинка) с кислотами, по восстановительной способности превосходит молекулярный. Даже при комнатной температуре он легко восстанавливает соли многих переходных металлов до низших степеней окисления, например хлорид хрома(III) до хлорида хрома(II):



$2CrCl_3+2Zn+2HCl=2CrCl_2+2ZnCl_2+H_2\uparrow$.

Если же пропускать через раствор ток водорода из баллона или из аппарата Киппа, то восстановление не протекает. Это объясняется тем, что газ, непосредственно образующийся в ходе реакции, содержит небольшое количество атомарного водорода. Именно он первоначально выделяется на поверхности цинка, и затем атомы тут же, в растворе, рекомбинируют в молекулы: $Zn+2H^+=Zn^{2+}+2[H]$, $2[H]=H_2\uparrow$.

Такой активный водород называют *водородом в момент выделения (лат.* in statu nascendi).

*Гидриды щелочных и щёлочноземельных металлов имеют ионную кристаллическую решётку, в узлах которой расположены ионы металла и гидрид-ионы H^-. В качестве восстановителей в лабораторной практике часто используют комплексные гидриды — алюмогидрид лития $LiAlH_4$ и борогидрид натрия $NaBH_4$.

угля (С) и природного газа (метана CH_4):



$C + H_2O \leftrightarrow CO+H_2$ $CH_4+H_2O\leftrightarrow CO+3H_2$.

Процессы конверсии протекают при температуре порядка 1000 °С в присутствии катализаторов. Получаемая при этом газовая смесь называется синтез-газом.

ЯРОСТНЫЕ МЕТАЛЛЫ. Li, Na, К, Rb, Cs, Fr

В свободном состоянии эти элементы... представляют металлы мягкие, быстро окисляющиеся на влажном воздухе, разлагающие воду при обыкновенной температуре... Металлы, столь сходные по реакциям с натрием, носят название *щелочных.*

Д. И. Менделеев. «Основы химии»

Важным химическим продуктом с глубокой древности являлась зола. Мылкий раствор, образующийся при кипячении золы с водой (щёлок), был первым моющим средством, созданным человеком. В Средние века люди научились выделять из золы соединения, которые и делали её раствор мылким, — соду и поташ (сейчас известно, что это карбонаты натрия и калия). Долгое время названия этих двух солей означали лишь разные виды золы: поташом или кали называли золу, остающуюся после сгорания древесины, соломы, камыша и папоротника (такая зола богата солями калия), а содой или натроном — золу других травянистых растений, например солероса, — в ней преобладают соли натрия.

На Руси производство поташа существовало уже в XI в. Золу, образующуюся при сжигании соломы или

древесины, обрабатывали водой, а полученный раствор после фильтрования выпаривали. Сухой остаток помимо карбоната калия содержал сульфат калия K_2SO_4, соду и хлорид калия KCl.

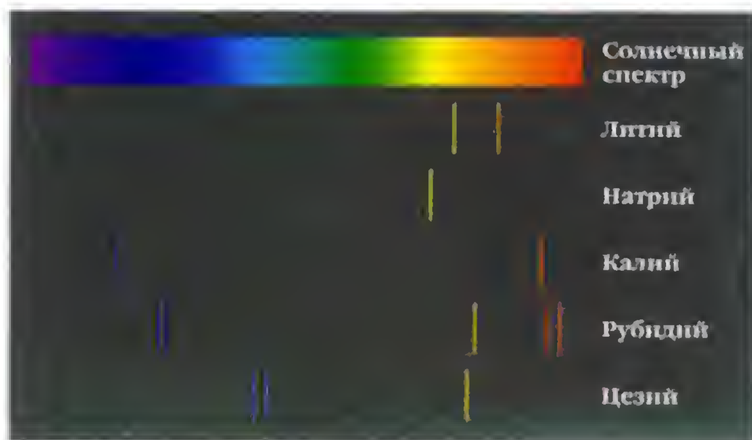
В отличие от поташа, сода (натрон) встречается в природе, например в водах натронных озёр в Египте. Природную соду древние египтяне использовали для бальзамирования, отбеливания холста, при варке пищи, изготовлении красок и глазурей. Плиний Старший пишет, что в дельте Нила соду (в ней была значительная доля примесей) выделяли из речной воды. Сода, получаемая из растительной золы, также содержала большое количество (до 80%) других солей. Она поступала в продажу в виде крупных кусков, из-за примеси угля окрашенных в серый или даже чёрный цвет.

Химическое различие между содой и поташом окончательно установил лишь в 1758 г. немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф (1709— 1782). А в 1807 г. Гемфри Дэви провёл электролиз расплавов щелочей — едкого натра (NaOH) и едкого кали (КОН) — и выделил металлические натрий и калий.

В XIX столетии были открыты литий, рубидий и цезий. Так, в 1860— 1861 гг. немецкие учёные Роберт Вильгельм Бунзен и Густав Роберт Кирхгоф (1824—1887), изучая с помощью спектрального анализа природные алюмосиликаты, обнаружили в них два новых элемента. По цвету наиболее сильных линий спектра один из них назвали рубидием (от *лат.* rubidus — «тёмно-красный»), а другой — цезием (от *лат.* caesius — «небесно-голубой»).



Ампулы с цезием, рубидием, калием и натрием (слева направо).



Солнечный спектр и спектры щелочных металлов.

СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щелочные металлы представляют собой серебристо-белые (литий, натрий, калий, рубидий) или желтоватые (цезий) вещества с металлическим блеском, с низкими температурами плавления и кипения. Цезий, находящийся в запаянной ампуле, легко плавится в руке ($t_{пл}$=29°С), натрий переходит в жидкое состояние при 98°С. Все щелочные металлы чрезвычайно активны. Литий и натрий на воздухе мгновенно покрываются плотной плёнкой кислородных соединений, но загораются лишь при нагревании, а калий, рубидий и цезий — уже при комнатной температуре. Поэтому хранят щелочные металлы под слоем керосина или в запаянных сосудах. Интересно, что продуктами их горения на воздухе (за исключением лития) являются не оксиды, а пероксиды

БОМБА В РАКОВИНЕ

В начале 70-х гг. XX в. в некоторых американских и английских клиниках наблюдались странные явления. Время от времени из раковин раздавались звуки, напоминающие пистолетные выстрелы, а в одном случае неожиданно взорвалась сливная трубка. К счастью, никто не пострадал. Расследование показало, что виновником всего этого был очень слабый (0,01%) раствор азида натрия NaN_3, который использовали в качестве консерванта физиологических растворов. Излишки раствора азида в течение многих месяцев, а то и лет сливали в раковины — иногда до 2 л в день.

Сам по себе азид натрия — соль азидоводородной кислоты HN_3 — не взрывается. Однако азиды тяжёлых металлов (меди, серебра, ртути, свинца и др.) — весьма неустойчивые кристаллические соединения, которые взрываются при трении, ударе, нагревании, действии света. Взрыв может произойти даже под слоем воды! Азид свинца $Pb(N_3)_2$ используется как инициирующее взрывчатое вещество, с помощью которого подрывают основную массу взрывчатки. Для этого достаточно всего двух десятков миллиграммов $Pb(N_3)_2$. Это соединение более взрывчато, чем нитроглицерин, а скорость детонации (распространения взрывной волны) при взрыве достигает 45 км/с — в 10 раз больше, чем у тротила.

Но откуда в клиниках могли взяться азиды тяжёлых металлов? Оказалось, во всех случаях сливные трубки под раковинами были изготовлены из меди или латуни (такие трубки легко гнутся, особенно после нагревания, поэтому их удобно устанавливать в сливной системе). Выливаемый в раковины раствор азида натрия, протекая по таким трубкам, постепенно реагировал с их поверхностью, образуя азид меди. Пришлось менять трубки на пластмассовые. Когда в одной из клиник проводили такую замену, оказалось, что снятые медные трубки сильно забиты твёрдым веществом. Специалисты, которые занимались «разминированием», чтобы не рисковать, подорвали эти трубки на месте, сложив их в металлический бак массой 1 т. Взрыв был настолько силён, что сдвинул бак на несколько сантиметров!

Медиков не очень интересовала сущность химических реакций, приводящих к образованию взрывчатки. В химической литературе также не удалось найти описания этого процесса. Но можно предположить, исходя из сильных окислительных свойств HN_3,

что имела место такая реакция: анион N^{-}_3, окисляя медь, образовал одну молекулу N_2 и атом азота, который вошёл в состав аммиака. Это соответствует уравнению реакции: $3NaN_3+Cu+3H_2O=Cu(N_3)_2+3NaOH+N_2+NH_3$.

С опасностью образования бомбы в раковине приходится считаться всем, кто имеет дело с растворимыми азидами металлов, в том числе и химикам, поскольку азиды используются для получения особо чистого азота, в органическом синтезе, в качестве порообразователя (вспенивающего агента для производства газонаполненных материалов: пенопластов, пористой резины и т. п.). Во всех подобных случаях надо проследить, чтобы сливные трубки были пластмассовыми.

Сравнительно недавно азиды нашли новое применение в автомобилестроении. В 1989 г. в некоторых моделях американских автомобилей появились надувные подушки безопасности. Такая подушка, содержащая азид натрия, в сложенном виде почти незаметна. При лобовом столкновении электрический запал приводит к очень быстрому разложению азида: $2NaN_3=2Na+3N_2$. 100 г порошка выделяют около 60 л азота, который примерно за 0,04 с надувает подушку перед грудью водителя, спасая тем самым ему жизнь.

185



Взаимодействие калия с водой.

(в случае натрия) и надпероксиды (в случае калия, рубидия и цезия).

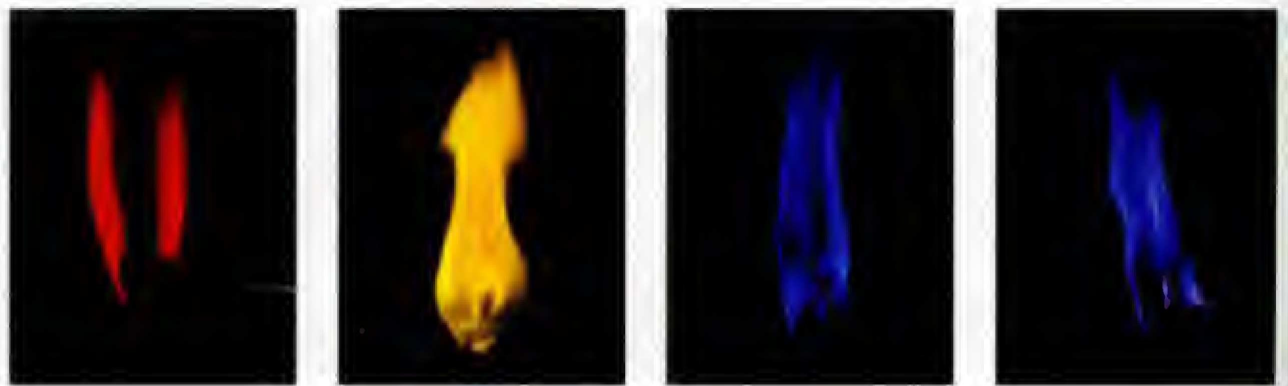
Эти элементы являются типичными металлами. В их атомах на внешнем уровне имеется всего один электрон (ns^1), который они легко отдают, превращаясь в положительно заряженные ионы с электронной конфигурацией инертного газа. Восстановительная активность металлов закономерно возрастает с увеличением порядкового номера. В этом легко убедиться на примере их взаимодействия с водой. Все щелочные металлы вытесняют из воды водород, образуя щёлочи: $2M+2H_2O=2MOH+H_2\uparrow$. С литием реакция протекает спокойно. Кусочек натрия, попав в воду, начинает быстро двигаться по её поверхности. Вскоре под действием выделяющейся при реакции теплоты он расплавляется, превращаясь в каплю, которая, взаимодействуя с водой, быстро уменьшается в размерах. Стоит задержать её на месте, прижав пинцетом к стенке сосуда или положив в воду лист фильтровальной бумаги, как капля воспламеняется и сгорает ярко-жёлтым пламенем. Калий загорается сразу при попадании в воду, а рубидий и цезий вспыхивают на воздухе ещё до того, как их успевают внести в сосуд с водой.

Так же интенсивно протекают реакции со многими неметаллами — галогенами, серой, фосфором. Однако с азотом натрий и калий не взаимодействуют, а с графитом образуют лишь соединения включения, в которых атомы металла находятся между отдельными слоями в структуре графита.

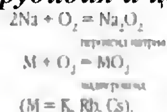
Натрий и другие щелочные металлы довольно сложно получить в лаборатории, хотя это и можно сделать, например, прокаливая соду с углём: $Na_2CO_3+2C=3CO+2Na$.

В промышленности натрий получают электролизом расплава смеси хлоридов натрия и кальция (она плавится при более низкой температуре, чем чистый хлорид натрия). Интересно, что первым из расплава выделяется не кальций, а более активный натрий, так как ион Na^{+} в расплаве легче, чем Ca^{2+}, принимает электроны. Процесс проводят в стальных электролизёрах при 580 °С. Образующийся жидкий натрий всплывает на поверхность расплава и собирается в специальный приёмник.

Ежегодно в мире производится около 200 тыс. тонн металлического натрия, который применяется на атомных электростанциях и в авиадвигателях в качестве теплоносителя, в металлургии — как восстановитель,



Соединения щелочных металлов окрашивают пламя в характерные цвета. Так, соли лития придают ему карминово-красный цвет, соли натрия — жёлтый, калия — фиолетовый, а рубидия и цезия — тоже фиолетовый, но более светлого оттенка.



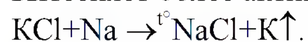
$2Na + O_2 = Na_2O_2$

$M + O_2 = MO_2$

(M = K, Rb, Cs).

в лабораторной практике — для абсолютирования (обезвоживания) растворителей.

Литий, как и натрий, получают электролизом расплавов, а остальные щелочные металлы вытесняют из расплавленных солей металлическим натрием или кальцием. Например, натрий при 850 °С легко вытесняет более активный калий из расплава его хлорида:



$KCl + Na \xrightarrow{t^{\circ}} NaCl + K\uparrow$.

Это объясняется тем, что калий ($t_{кип}$=762 °С), более летучий, чем натрий ($t_{кип}$=883 °С), испаряется (уходит из

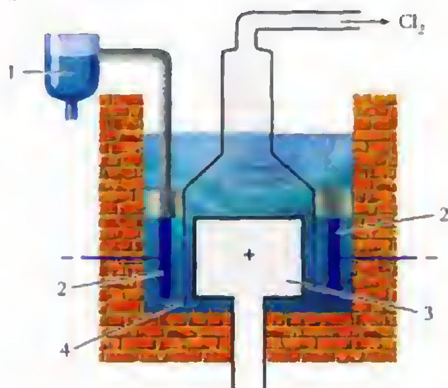


Схема электролизёра для получения натрия:
1 — приёмник натрия;
2 — катод; 3 — анод;
4 — расплав $NaCl+CaCl_2$

ГЕМФРИ ДЭВИ
(1778—1829)

В одной из записных книжек английский химик Гемфри Дэви заметил: «Я не могу сослаться для своей характеристики ни на богатство, ни на власть, ни на знатное происхождение; и однако же... я надеюсь быть не менее полезным для человечества и моих друзей, чем в том случае, если бы я был наделён всеми этими преимуществами».

Бедность не позволила Дэви получить высшее образование. Он закончил (в 1795 г.) только среднюю школу. А знания по химии почерпнул из недавно переведённого на английский «Начального курса химии» А. А. Лавуазье. Его увлекла идея великого француза о материальной природе света. Первое «научное предположение» Дэви заключалось в том, что кислород — соединение света с некоторым неизвестным элементом. Соответствующая статья даже была опубликована, хотя впоследствии учёный горько об этом сожалел. Тем не менее его в 1798 г. пригласили на должность химика в Пневматический институт в Бристоле. Там велись работы по изучению физиологического действия различных газов. Здесь-то Дэви и сделал своё первое настоящее открытие: обнаружил опьяняющее действие на человека одного из оксидов азота (веселящего газа N_2O). Наградой молодому исследователю стала широкая известность, а также предложение заведовать химической лабораторией и читать лекции в Королевском институте в Лондоне.

С этих пор главным «действующим лицом» в исследованиях Дэви становится электрический ток. Точнее, его действие на различные вещества. Так учёный вошёл в число основателей электрохимии.

Дэви высказал мнение: действие электричества на растворы заключается в том, что частицы веществ в растворах, заряженные положительно или отрицательно, отталкиваются от одноимённых полюсов и притягиваются к полюсам противоположного заряда.

В 1807 г. он объяснил химическое сродство тел, вступающих в соединения, энергией их электрических зарядов: «...связь между электрической энергией и химическим сродством достаточно очевидна. Быть может, они тождественны по своей природе и являются основными свойствами вещества?.. Химическое сродство немыслимо без одновременной отдачи электричества одним веществом и приёма другим».

Эти идеи, содержащие зёрна истины, носят ещё предварительный характер. Дэви не склонен был считать, что ток может возникать в результате химических реакций. Учёный прежде всего ставил перед собой задачу накопления фактов: «Рассматривая все многообразные теории, которые можно построить на узком фундаменте одного или двух фактов, я убеждаюсь в том, что задача истинного исследователя избегать их совершенно. Гораздо труднее собирать факты, чем заниматься спекулятивными умозрениями по их поводу; хороший эксперимент имеет больше ценности, чем всё глубокомыслие такого гения, как Ньютон». Не правда ли, сильно сказано?! Однако достижения Дэви-экспериментатора давали ему определённое право на подобного рода суждения.

Электролитическим разложением расплавленных солей и щелочей ему впервые удалось получить в свободном виде щелочные и щёлочноземельные металлы: в 1807 г. — калий и натрий; в 1808 г. — барий, кальций, магний и стронций. Это стало одним из самых выдающихся событий в истории открытия химических элементов. В 1808 г. Дэви независимо от французских учёных Жозефа Гей-Люссака и Луи Тенара выделил бор, восстанавливая борную кислоту металлическим калием. В конце 10-х гг. он окончательно доказал элементарную природу хлора.

И ещё один факт заслуживает упоминания. В 1815 г. Гемфри Дэви изобрёл безопасную лампу для шахтёров. Пламя в лампе было окружено мелкоячеистой сеткой. Если в шахте скапливалась взрывоопасная газовая смесь, взрыв происходил лишь внутри сетки. Лампа моментально гасла, предупреждая об опасности. Изобретение Дэви применялось долго — пока в шахтах не ввели электрическое освещение.

САМЫЙ ЛЁГКИЙ

В 1817 г. в природных силикатах ученик Й. Я. Берцелиуса шведский химик Август Арфведсон (1792—1841) обнаружил новый элемент, который назвал литием (от *греч.* «литос» — «камень»). В 1818 г. Гемфри Дэви получил литий в свободном виде электролизом расплава гидроксида.

В свободном состоянии литий — серебристо-белый металл, мягкий, хотя и жёстче остальных щелочных металлов, а также не такой легкоплавкий ($t_{пл}$=181 °С). Литий настолько лёгок (плотность 0,53 г/см^3), что не тонет даже в керосине.

По сравнению с другими щелочными металлами литий обладает рядом особенностей. Так, при сгорании на
воздухе он даёт оксид Li_2O, напрямую взаимодействует с азотом, образуя нитрид Li_3N, и с углеродом, образуя карбид Li_2C_2. Некоторые соли лития (карбонат, фторид) малорастворимы в воде, а карбонат и гидроксид лития разлагаются при сильном нагреве с образованием оксида. Все эти свойства свидетельствуют о том, что химия лития близка химии магния (см. статью «Щелочные земли»). Катион лития имеет относительно небольшой радиус, положительный заряд сконцентрирован на маленькой поверхности, и потому гидратация иона Li^+ термодинамически очень выгодна. Благодаря этому литий оказался в самом начале электрохимического ряда напряжений металлов, впереди более активных натрия, калия и даже цезия.



Литий настолько лёгок, что плавает в керосине.

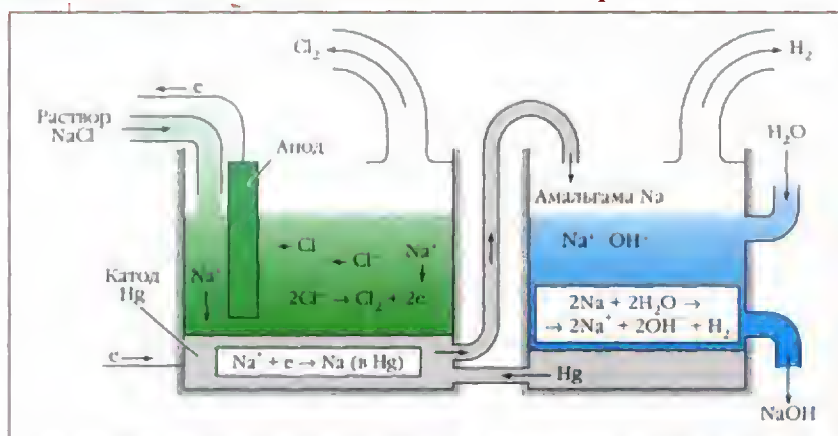


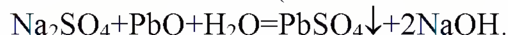
Схема установки для получения гидроксида натрия. В электролизёре (слева) проводится электролиз раствора NaCl с ртутным катодом. Образующаяся амальгама натрия поступает в ванну (справа), где она разлагается водой с образованием NaOH и выделением водорода. Ртуть возвращается назад в электролизёр.

сферы реакции), и в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие реакции смещается вправо. Аналогично из хлорида цезия удаётся получить цезий: $Ca+2CsCl=2Cs\uparrow+CaCl_2$.

ЕДКИЕ ЩЁЛОЧИ

Гидроксиды щелочных металлов называют *едкими щелочами*. Они представляют собой белые кристаллические вещества, устойчивые к нагреванию, хорошо растворимые в воде (исключением является гидроксид лития), а также в спирте.

Гидроксид натрия — его называют также едким натром или каустической содой (от *греч.* «каустикос» — «жгучий», «едкий») — впервые был обнаружен в соде в 1736 г. французским химиком Анри Луи Дюамелем Дю Монсо (1700—1782). Это вещество образуется при гидролизе соды: $Na_2CO_3+H_2O\leftrightarrow NaHCO_3+NaOH$. В XVIII в. едкий натр получали, действуя на сульфат натрия свинцовым глетом (оксидом свинца PbO):



$Na_2SO_4+PbO+H_2O=PbSO_4\downarrow+2NaOH$.

Другим способом получения едкого натра служило взаимодействие соды с известью $Ca(OH)_2$ (каустификация соды): $Ca(OH)_2+Na_2CO_3\leftrightarrow CaCO_3\downarrow+2NaOH$.

В наше время едкие щёлочи получают электролизом растворов солей, например хлоридов. При этом наряду с щёлочью образуются другие важные вещества — водород и хлор.

Гидроксиды натрия и калия применяют для очистки нефти и масел, в производстве бумаги, моющих средств, искусственных волокон. Благодаря способности активно поглощать влагу из воздуха (гигроскопичности) NaOH и KOH используются в лабораториях как осушители.

СОЛИ

ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Из-за высокой химической активности щелочные металлы встречаются на Земле исключительно в виде соединений, главным образом солей. Литий является редким элементом. Он входит в состав некоторых алюмосиликатов (в частности, сподумена

$Li_2O\bullet Al_2O_3\bullet 4SiO_2$), а также в форме хлорида LiCl присутствует в морской воде, подземных водах, водах соляных озёр. Рубидий и цезий встречаются в виде примесей к алюмосиликатам, содержащим калий.

Натрий и калий, напротив, входят в десятку элементов, наиболее распространённых в земной коре (в ней содержится 2,3% натрия и 2,1% калия). Многие из их минералов, например

Редкими называют элементы, содержание которых в земной коре не превышает 0,01 %. К ним относят Li, Rb, Cs, Be, Sc, Y, La, лантаниды, Ga, In, Tl, Zr, Hf, Ge, V, Nb, Ta, Mo, W, Re и платиновые металлы.

ПРОИЗВОДСТВО СОДЫ

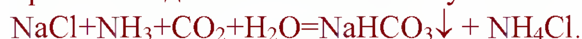
Уже в XVIII в. стекольной промышленности Франции требовалось больше соды, чем её могли выделить из растительной золы или добыть в природе. Поэтому в 1775 г. Французская академия объявила специальную премию за изобретение искусственного способа получения соды. Его нашёл химик Никола Леблан (1742— 1806), который предложил получать соду из сульфата натрия (мирабилита) по реакции:



$Na_2SO_4+4C+CaCO_3\xrightarrow{960\ ^\circ C}Na_2CO_3+CaS+4CO$.

Образовавшуюся твёрдую массу обрабатывали водой (выщелачивали), а потом из этого раствора кристаллизовали соду. Хотя Леблану так и не суждено было получить заслуженную им награду (в годы Французской революции 1789—1799 гг. академия была закрыта), его метод надёжно служил долгие годы химикам разных стран. Главной проблемой было отсутствие в Европе мирабилита, поэтому его получали, действуя на поваренную соль концентрированной серной кислотой.

Во второй половине XIX в. на смену способу Леблана пришёл аммиачный метод, разработанный бельгийским химиком Эрнестом Сольве (1838—1922). Сода (гидрокарбонат натрия) образовывалась при взаимодействии аммиака и углекислого газа с насыщенным раствором хлорида натрия:



$NaCl+NH_3+CO_2+H_2O=NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$.

Выпадавший в осадок гидрокарбонат натрия (он плохо растворим в концентрированном растворе NaCl) отфильтровывали. При слабом нагревании он подвергался кальцинированию — превращался в средний карбонат:



$2NaHCO_3\rightarrow^{50—100\ °C}Na_2CO_3+CO_2+H_2O$.

Строго говоря, этот способ был известен задолго до Сольве, но многим он казался нерентабельным из-за расходования аммиака. Гениальность Сольве заключалась в том, что он нашёл дешёвый путь возвращения аммиака в реакционную смесь. Для этого хлорид аммония нагревали с негашёной известью, которая образовывалась при получении углекислого газа разложением известняка:



$CaCO_3\rightarrow^{1000\ °C}CaO+CO_2\uparrow$ $2NH_4Cl+CaO=CaCl_2+H_2O+2NH_3\uparrow$.

Таким образом, способ Сольве гораздо более экономичен, чем способ Леблана, а единственным отходом данного производства является хлорид кальция (этой солью обычно посыпают дороги во время гололёда).

Ежегодно в мире производятся десятки миллионов тонн соды — в основном по способу Сольве. Однако в некоторых странах (например, в США) значительную часть соды добывают из природного минерала троны $Na_2CO_3•NaHCO_3•2H_2O$.

Интересно, что поташ нельзя получить аналогично соде из хлорида калия, аммиака и углекислого газа. Причина — высокая растворимость гидрокарбоната калия, который не удаётся выделить из раствора. Именно поэтому мировые цены на поташ (его получают по реакции гидроксида калия с CO_2) в несколько раз выше, чем на соду.



Производство соды в древности.
Гравюра из книги Г. Агриколы
«О горном деле и металлургии».
Издание 1557 г.
Содосодержашую воду Нила отводят в специальные отстойники,
на дне которых после испарения воды остаётся сода.

САМЫЙ АКТИВНЫЙ

В 1939 г. французский радиохимик Маргарет Пере (1909—1975) в продуктах распада изотопа урана-235 обнаружила новый радиоактивный элемент. Исследовательница назвала его францием в честь своей родины. Франций расположен в левом нижнем углу периодической системы, поэтому у него

должны быть наиболее ярко выражены металлические свойства. Например, реакция с водой должна протекать ещё более бурно, чем в случае цезия — его соседа по подгруппе щелочных металлов. Однако убедиться в этом невозможно. Высокая радиоактивность франция (период полураспада наиболее долгоживущего изотопа ^{223}Fr составляет 21,8 минут) служит препятствием не только для практического использования, но даже для изучения свойств этого элемента.

галит (поваренная соль) $NaCl$, сильвин KCl, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, знакомы людям с глубокой древности. Из морской воды кристаллизуется также мирабилит (или глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Впервые это вещество было получено в 1648 г. немецким химиком Иоганном Рудольфом Глаубером (1604—1670).

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде; исключение составляют лишь соединения лития, а также соли некоторых кислот, например хлорной $KClO_4$. Интересно, что многие соли лития выделяются из растворов в виде кристаллогидратов, тогда как для солей тяжёлых щелочных металлов (например, цезия или даже калия) кристаллогидраты оказываются неустойчивыми. Это связано с последовательным увеличением ионного радиуса катиона при движении вниз по подгруппе. Чем больше радиус иона, тем ниже плотность заряда на его поверхности и тем сложнее иону удерживать молекулы воды. Вот почему соли калия менее гигроскопичны, чем аналогичные соли натрия. По этой причине в

пиротехнике и при производстве пороха предпочитают использовать калийную селитру, а не натриевую: она меньше отсыревает.

Среди соединений натрия важная роль принадлежит карбонату, или соде. Безводный средний карбонат натрия Na_2CO_3 называют кальцинированной содой, десятиводный кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — стиральной содой, а гидрокарбонат $NaHCO_3$— питьевой (или пищевой) содой.

Растворы среднего карбоната Na_2CO_3 имеют сильнощелочную реакцию среды, их используют при стирке белья и при обработке шерсти. Кроме того, кальцинированная сода находит широкое применение в производстве стекла, мыла, сульфита натрия, органических красителей. Растворы гидрокарбоната имеют слабощелочную реакцию среды, поэтому питьевую соду используют в медицине (например, для полоскания горла), а также при приготовлении пищи.

В организме человека содержится в среднем около 140 г калия и около 100 г натрия. С пищей мы ежедневно потребляем от 1,5 до 7 г ионов калия и от 2 до 15 г ионов натрия. Потребность в ионах Na^+ настолько велика, что их необходимо специально добавлять в пищу (в виде поваренной соли). Значительная потеря ионов натрия (они выводятся из организма с мочой и потом) неблагоприятно сказывается на здоровье человека. Поэтому в жаркую погоду врачи рекомендуют людям есть больше солёного. Однако и избыточное содержание их в пище вызывает негативную реакцию организма, например повышение артериального давления.



Чаша из галита.

ЩЕЛОЧНЫЕ ЗЕМЛИ. Be. Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

В главную подгруппу второй группы периодической системы элементов наряду с семейством щёлочноземельных металлов (оно включает
близкие по свойствам кальций, стронций, барий и радий) входят два *типических* элемента — бериллий и магний.

*Типическими Д. И. Менделеев назвал элементы первого, второго и третьего периодов — они наиболее ярко выражают характерные свойства элементов данной подгруппы.

Если магний по свойствам во многом тяготеет к щёлочноземельным элементам, то бериллий стоит как бы особняком. Кажется, что он попал в эту компанию, лишь подчиняясь правилу валентности, поскольку, как и другие элементы группы, в своих соединениях двухвалентен. По свойствам же бериллий гораздо ближе к алюминию, расположенному по диагонали от него в третьей группе. Химики так и говорят: диагональное сходство двух элементов. Причём сходство это настолько сильное, что и встречаются эти элементы часто вместе, в одном соединении.

БЕРИЛЛИЙ

Многие минералы бериллия — берилл $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, хризоберилл $BeAl_2O_4$ и их разновидности (изумруд, аквамарин, александрит) — известны давно; эти драгоценные камни упоминаются в произведениях античных авторов. На Руси берилл называли вируллионом, под таким именем он встречается в Изборнике Святослава (1073 г.).

Учёные заинтересовались бериллом лишь в конце XVIII в. Французский химик Луи Никола Воклен (1763—1829) установил, что в состав этого минерала входит новая «земля» (так в старину называли некоторые оксиды металлов), отличная от алюмины — оксида алюминия. Он же впервые получил её соли — соли бериллия. Они оказались сладкими на вкус, поэтому новой земле Воклен дал имя глицина (от *греч.* «гликис» — «сладкий»), а элементу — глициний. Это название употреблялось во Франции вплоть до XIX в., пока немецкий химик Мартин Генрих Клапрот (1743—1817) не добился переименования его в бериллий (Berillium) — в честь минерала берилла.

В виде простого вещества бериллий получили в 1828 г. немецкий учёный Фридрих Вёлер (1800—1882) и французский химик Антуан Бюсси (1794—1882). Они действовали калием на безводный хлорид бериллия: $BeCl_2+2K=Be+2KCl$.

В настоящее время бериллий получают, восстанавливая его фторид магнием: $BeF_2+Mg=Be+MgF_2$, либо электролизом расплава смеси хлоридов бериллия и натрия. Исходные соли бериллия выделяют при переработке бериллиевой руды.

Бериллий — тугоплавкий металл ($t_{пл}$=1287 °C) светло-серого цвета, покрытый тончайшей плёнкой оксида, которая защищает его от коррозии. Для него характерно уникальное в мире металлов сочетание лёгкости с высокой твёрдостью. Чистый бериллий пластичен, однако даже незначительные примеси делают его хрупким.

Обладая высокой химической активностью, бериллий легко вступает в реакции с галогенами, серой и азотом. Вода на него не действует, зато (подобно алюминию) он легко растворяется как в разбавленных кислотах: $Be+2HCl=BeCl_2+H_2\uparrow$, так и в растворах щелочей: $Be+2NaOH+2H_2O=Na_2[Be(OH)_4]+H_2\uparrow$ Образующийся тетрагидроксобериллат натрия долгое время рассматривали как соль бериллиевой кислоты H_2BeO_2. На самом деле это комплексное соединение. Бериллаты более простого состава образуются при сплавлении оксида бериллия с щёлочью или содой: $Na_2CO_3+BeO=Na_2BeO_2+CO_2\uparrow$. Здесь также проявляется сходство с алюминием.

Бериллий и его растворимые в воде соединения высокотоксичны (ядовиты). Даже ничтожно малая при-



Бериллы и изумруды, выращенные гидротермальным способом.

*Диагональное сходство в периодической системе не ограничивается бериллием и алюминием. Так, литий по свойствам похож на магний, бор — на кремний. Причина диагонального сходства — близкая величина отношения заряда ядра к радиусу для каждого из двух элементов.



Бериллий.

месь их в воздухе (около 0,002 мг/л) приводит к тяжёлым заболеваниям. Несмотря на это, бериллий находит широкое применение в технике. Ещё в XIX в. обнаружили, что добавка Be к меди сильно повышает её твёрдость, прочность, химическую стойкость, делает похожей на сталь. Сплавы на основе меди, содержащие от 0,005 до 3 % бериллия, получили название бериллиевых бронз. Из них изготовляют пружины, рессоры, подшипники, наиболее ответственные узлы машин и механизмов. Например, в современном бомбардировщике более тысячи различных деталей выполнено из бериллиевых бронз. В качестве легирующей добавки, значительно усиливающей прочность, бериллий вводят в состав сталей и некоторых других сплавов.

Основной потребитель бериллия — атомная энергетика, поскольку он обладает способностью отражать и замедлять нейтроны, образующиеся в ядерном реакторе. Отражатели нейтронов из бериллия отличаются высокой прочностью, химической стойкостью и лёгкостью.

Потребность в этом металле и его добыча возрастают с каждым годом.

МАГНИЙ

Магний был открыт при анализе воды, взятой из минерального источника вблизи города Эпсом в Англии. Горькая на вкус, она привлекла внимание исследователей в конце XVII в. При упаривании такой воды на стенках сосуда образовывалась белая корка вещества, которое назвали горькой, или эпсомской, солью $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Её использовали в качестве слабительного. Примерно в то же время учёные заинтересовались и белой магнезией — карбонатом магния $MgCO_3$. При его нагревании образуется жжёная магнезия — оксид MgO. Это вещество А. Л. Лавуазье ошибочно причислил к простым телам, которые уже не могут быть далее разложены.

Впервые магний был получен в 1808 г. Гемфри Дэви при электролизе влажной жжёной магнезии. По его
предложению, элемент вначале назвали Magnium — чтобы подчеркнуть связь с магнезией и в то же время отличать его от марганца, который тогда называли Manganesium. Позже магний переименовали в Magnesium, а марганец — в Manganum. Однако в русском языке сохранилось первоначальное название элемента.

В некотором смысле магний — противоположность бериллию. Он достаточно мягкий и пластичный, плавится при более низкой температуре (650 °C). Но, как и бериллий, он обладает заметной химической активностью. На воздухе стружка магния сгорает с ослепительной вспышкой с образованием белого порошка — смеси оксида и нитрида: $2Mg+O_2=2MgO$; $3Mg+N_2=Mg_3N_2$. Недаром магниевую ленту фотографы долго использовали как фотовспышку.

При комнатной температуре магний, покрытый тончайшей плёнкой оксида, достаточно инертен и не взаимодействует с водой. Лишь при кипячении он медленно восстанавливает воду с образованием белой взвеси гидроксида магния и выделением водорода: $Mg+2H_2O=Mg(OH)_2\downarrow+H_2\uparrow$.

Магний легко взаимодействует не только с разбавленными кислотами, но и с раствором хлорида аммония, в котором из-за гидролиза этой



В состав многих пудр и присыпок входит порошок талька — сложного силиката магния состава $3MgO{\bullet}4SiO_2{\bullet}H_2O$. Тальк относится к самым мягким природным минералам. Его кристаллы легко узнать по перламутровому блеску. Они жирны на ощупь и часто окрашены в зеленоватый цвет (благодаря примесям соединений никеля).

*В литре речной воды содержится всего 0,00003 мг бериллия, а в воздухе крупных городов— до 0,0009 мг/л.



соли присутствуют ионы H^+: $Mg+2NH_4Cl=MgCl_2+2NH_3+H_2\uparrow$. В отличие от *бериллия,* со щелочами магний не реагирует.

Магний — сильный восстановитель. Смеси его со многими окислителями, например пероксидом бария BaO_2, используют в пиротехнике. При поджигании такая смесь сгорает ярким зеленоватым пламенем: $BaO_2+Mg=MgO+BaO$.

Этот элемент входит в состав свыше ста минералов, наиболее распространённые из которых — магнезит $MgCO_3$ и доломит $MgCO_3{\bullet}CaCO_3$. Сульфат, хлорид и нитрат магния хорошо растворяются в воде, придавая ей горько-солёный вкус (в морской воде содержится до 0,13% Mg^{2+}).

Магний присутствует в животных и растительных организмах. В теле человека его в среднем 19 г. Особенно он необходим растениям, так как является составной частью хлорофилла.

В технике магний применяется главным образом в виде сплавов с алюминием — магналия и электрона. Магналий содержит от 5 до 30% Mg, а электрон помимо алюминия включает также цинк, марганец, медь. Эти сплавы прочнее и твёрже чистых алюминия и магния, легко обрабатываются и полируются. Их используют в автомобильной промышленности, авиационной и ракетной технике. Некоторые соединения магния нашли применение в медицине: оксид магния служит средством понижения кислотности желудка, а кристаллогидрат сульфата магния (горькая соль) — слабительным.

ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

К семейству щёлочноземельных элементов, как уже отмечалось, относят кальций, стронций, барий и радий. Д. И. Менделеев включал в это семейство и магний. Щёлочноземельными элементы именуются по той причине, что их гидроксиды, подобно гидроксидам щелочных металлов, растворимы в воде, т. е. являются щелочами.



Магний входит в состав активного центра зелёного пигмента растений — хлорофилла.

МАГНИЙ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Соединения магния участвуют в формировании костей, в регуляции работы нервной ткани, обмене веществ. Ежедневно человеку требуется примерно 300 — 400 мг этого элемента. Он попадает в наш организм с хлебом, в 100 г которого содержится 90 мг магния, крупой (в 100 г овсяной крупы — 116 мг магния). В молочных продуктах этот элемент присутствует в легко усвояемой форме — в виде растворимого в воде цитрата магния (соли лимонной кислоты). Особенно богаты магнием орехи: на 100 г приходится до 230 мг этого элемента.

РАДИЙ

Последним из щёлочноземельных металлов был открыт радий, для которого ещё А. И. Менделеев «зарезервировал» клетку в периодической системе. Радий обнаружили в 1898 г. в урановой смоляной руде. Исследовавшие минерал супруги Пьер и Мария Кюри установили: некоторые образцы руды имеют большую радиоактивность, чем следовало ожидать, судя по количеству содержащегося в них урана. Учёные сделали вывод, что в состав урановой смолки входит новый элемент, по радиоактивности превосходящий уран. Вскоре удалось выделить его соединения. Элемент назвали радием, чтобы подчеркнуть его способность к радиоактивному распаду. Переработав почти тонну урановой руды, супруги Кюри выделили около 0,1 г соли радия, а металлический радий был получен в 1910 г. при электролизе раствора хлорида радия с ртутным катодом.

Радий представляет собой тяжёлый тугоплавкий металл ($t_{пл}$=969 °C при давлении $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ атм) серебристо-белого цвета. В свободном виде он, как и другие щёлочноземельные металлы, обладает высокой химической активностью, энергично реагирует с водой с выделением водорода: $Ra+2H_2O=Ra(OH)_2+H_2\uparrow$. Образующийся при этом гидроксид радия — сильное основание, хорошо растворимое в воде. При действии на него раствором сульфата натрия выпадает белый осадок сульфата радия, нерастворимый в кислотах: $Ra(OH)_2+Na_2SO_4=RaSO_4\downarrow+2NaOH$.

В природе радий образуется при радиоактивном распаде ^{238}U, поэтому неудивительно, что добывают его из урановой руды. Период полураспада изотопа ^{226}Ra — 1600 лет, при этом образуется радиоактивный газ радон: $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$.



Кристаллы гипса.

«...*Земельными* же они названы потому, что в природе они встречаются в состоянии соединений, образующих нерастворимую массу земли, и сами в виде окисей (оксидов. — *Прим. ред.)* RO имеют землистый вид», — пояснял Менделеев в «Основах химии».

По распространённости в земной коре кальций занимает пятое место (4,1 % по массе), уступая лишь кислороду, кремнию, алюминию и железу. В природе он встречается в виде гипса $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, флюорита CaF_2, апатита $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ и кальцита $CaCO_3$ (карбоната кальция, образующего залежи мела, мрамора и известняка). Кальцит сформировался из панцирей древних простейших и моллюсков (кораллов), поэтому неудивительно, что иногда в известняках находят ракушки или отпечатки животных.

В организме человека содержится в среднем около 1 кг кальция, который в форме ортофосфата входит в состав костной ткани. Почти 80 % потребности в этом элементе удовлетворяется за счёт молочных продуктов. В них кальций присутствует в виде солей фосфорной и лимонной кислот, причём фосфат кальция находится в молоке в комплексе с белком казеином (казеинкальцийфосфатный комплекс). В литре молока или кефира как раз и содержится средняя суточная норма — 1,2 г кальция. При недостатке кальция в организме врачи назначают его препараты, например глюконат кальция — соль глюконовой кислоты (продукта окисления альдегидной группы глюкозы до карбоксильной).

Металлический кальций был впервые получен Г. Дэви в 1808 г. при электролизе смеси влажной гашёной извести $Ca(OH)_2$ с оксидом ртути HgO. В качестве катода учёный использовал капельку металлической ртути, помещённую в смесь.

Стронций и барий распространены в природе значительно меньше, чем кальций. Стронций встречается в виде минерала целестина (от *лат.* caelestis — «небесный») — сульфата стронция $SrSO_4$, образующего красивые розово-красные или бледно-голубые кристаллы, а барий — в виде барита (тяжёлого шпата) $BaSO_4$.

Стронций получил название от шотландской деревни Стронциан, близ которой в конце XVIII в. был найден редкий минерал стронцианит $SrCO_3$.

Годом открытия бария можно считать 1774 г., когда шведский химик Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) и его ученик Юхан Готлиб Ган (1745—1818) установили, что в тяжёлом шпате содержится новая земля. Она получила название «барит» (от *греч.* «барис» — «тяжёлый»), а образующий её элемент — «барий». В виде простых веществ барий и стронций были выделены Г. Дэви в 1808 г.
С пищей и питьевой водой человек ежедневно получает около 15— 20 мг стронция. В большем количестве соединения этого элемента вредны для здоровья. Ионы стронция способны замещать в костях ионы кальция, что приводит к болезням. Поэтому предельно допустимая концентрация ионов Sr^{2+} в питьевой воде — 7 мг/л.
Растворимые соединения бария ещё более токсичны. Симптомы отравления ими появляются при приёме внутрь примерно 0,2 г растворимой соли. А доза 0,8—0,9 г уже смертельна. В случае отравления надо принимать 10-процентный раствор сульфата натрия или сульфата магния. При этом в организме образуется сульфат бария $BaSO_4$ — нерастворимый и потому безопасный.



Целестин.

194

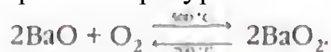
ИЗВЕСТЬ. ГИПС. АЛЕБАСТР

Название «кальций» происходит от латинского calx — «известь». Так алхимики называли продукты обжига различных веществ. Древние римляне использовали известь для приготовления строительных растворов. Для этого мрамор или известняк (карбонат кальция) подвергали обжигу, получая при температуре порядка 900 — 1000 °С негашёную известь — оксид кальция: $CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO+CO_2\uparrow$. Затем известь гасили — заливали водой: $CaO+H_2O=Ca(OH)_2$. Продуктом реакции является гашёная известь, или пушонка (гидроксид кальция), без которой и ныне не обходятся строители. Производство этого вещества описал ещё Плиний Старший в «Естественной истории». Издавна в строительстве используется также гипс — дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании
Кальций ($t_{пл}$=839 °С), стронций ($t_{пл}$=768 °С) и барий ($t_{пл}$=727 °С) — пластичные металлы серебристо-белого цвета. Из-за достаточной твёрдости их невозможно резать ножом, как натрий или калий.
Щёлочноземельные металлы по химической активности уступают лишь щелочным. Они взаимодействуют с водой и растворами кислот с выделением водорода.
Если оксид бария выдерживать в атмосфере кислорода или на воздухе
до 100 °С он отщепляет волу, переходя в гидрат состава $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, называемый алебастром. При комнатной температуре реакция протекает в противоположном направлении: намоченный алебастр застывает, превращаясь
в твёрдую камнеобразную массу. Помимо строительных работ этим свойством пользуются при наложении гипсовых повязок, изготовлении статуэток и копий знаменитых произведений скульптуры (гипсовых слепков).



Известняковый обрыв. Река Белая. Башкирия.

при температуре около 500 °C, то реакция будет протекать дальше:



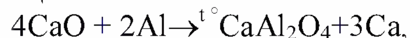
$2BaO + O_2 \underset{700\,^{\circ}C}{\overset{500\,^{\circ}C}{\rightleftarrows}} 2BaO_2.$

Образовавшийся пероксид бария при 700 °C отщепляет избыточный кислород, вновь переходя в оксид. Таким образом, имея немного оксида бария, можно выделять из воздуха чистый кислород. Именно так и поступали в старину, когда ещё не научились сжижать воздух.



Летучие соединения щёлочноземельных металлов придают пламени характерный цвет: соединения кальция — кирпично-красный, стронция — карминово-красный, а бария — желтовато-зелёный. Не случайно нитраты этих металлов используют в пиротехнике.

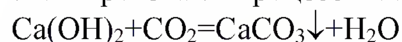
Щёлочноземельные металлы выделяют либо *алюмотермией:*



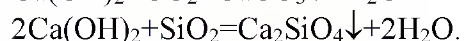
$4CaO + 2Al \xrightarrow{t^{\circ}} CaAl_2O_4 + 3Ca,$

либо электролизом расплавов хлоридов. Практическое значение из них имеет в основном кальций — он используется в металлургии в качестве *раскислителя.*

Соединения кальция, стронция и бария применяются в разных отраслях промышленности, в строительстве. Так, из гашёной извести, кварцевого песка SiO_2 и воды делают известковый раствор, который постепенно поглощает из воздуха углекислый газ и медленно затвердевает. При этом протекают процессы образования малорастворимых солей кальция:



$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$



$2Ca(OH)_2 + SiO_2 = Ca_2SiO_4\downarrow + 2H_2O.$

Соединения стронция (нитрат, карбонат, хлорид, оксалат) используются в производстве осветительных ракет, химического и термически устойчи-

ИЗВЕСТКОВАЯ И БАРИТОВАЯ ВОДА

Гидроксиды кальция, стронция и бария — щёлочи, хотя растворимость $Ca(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$ при комнатной температуре низкая. У гидроксида кальция она падает с ростом температуры: наибольшей концентрации удаётся достичь, насыщая $Ca(OH)_2$ ледяную воду (растворимость при 0 °С составляет 0,173 г на 100 г воды, при 20 °С — 0,166 г, а при 100 °С — 0,08 г). Насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ называется известковой водой.

Гидроксид бария растворяется значительно лучше (4,3 г на 100 г воды при 20 °С), причём при повышении температуры его растворимость резко воз-

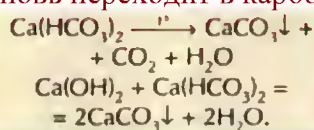


Кристаллогидрат $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

растает (при 80 °С — 101,5 г на 100 г воды). Этим свойством пользуются для перекристаллизации вещества: медленно охлаждая насыщенный при 80 °С раствор, получают красивые пластинчатые кристаллы кристаллогидрата $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. По аналогии с известковой водой насыщенный раствор гидроксида бария называется баритовой водой.

Гидроксиды щелочных металлов всегда содержат примесь нерастворимого в воде карбоната, поскольку активно поглощают из атмосферы углекислый газ. Помутнение известковой воды — простейшая качественная реакция на это вещество: $Ca(OH)_2+CO_2=CaCO_3\downarrow+H_2O$. При дальнейшем пропускании углекислого газа осадок карбоната кальция растворяется, превращаясь в растворимую кислую соль — гидрокарбонат кальция: $CaCO_3+CO_2+H_2O = Ca(HCO_3)_2$.

Подземные воды, насыщенные растворённым углекислым газом, просачиваясь сквозь пласты известняков, постепенно растворяют их, образуя пещеры. Гидрокарбонат кальция в свою очередь вновь переходит в карбонат (реакция легко протекает при нагревании или при добавлении щёлочи):



$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O.$$

С этим связано интересное явление природы. Вода, попадая в подземные пещеры в известковых породах, посте-



пенно вновь выделяет известняк. В результате на сводах пещер растут сталактиты — сосульки, которые по мере стекания по ним воды удлиняются в толстые стержни. Навстречу им снизу поднимаются сталагмиты: они образуются из воды, падающей каплями на дно пещеры. Со временем сталагмиты нередко срастаются со сталактитами, становясь похожими на колонны. В таком сталактитовом «лесу» можно найти «деревья», достигающие в высоту тридцати метров.

В отличие от гидроксидов натрия и калия, гидроксиды щёлочноземельных металлов при нагревании разлагаются: $Ca(OH)_2$ отщепляет воду при 580 °С, $Sr(OH)_2$ — при температуре выше 400 °С, а $Ba(OH)_2$ — лишь при 800 °С.

*Алюмотермия — метод восстановления металла из оксида алюминием (см. статью «Подгруппа „крылатого металла"»).

**Раскислителями называют специальные добавки в чугун и сталь для связывания кислорода (восстановления оксида железа(II) до металла). Помимо кальция в качестве раскислителя часто используют марганец, сплав железа с марганцем (ферромарганец) или лантан.



вого стекла. Оксид стронция входит в состав эмалей для защиты металлических предметов, а также служит катализатором при переработке нефти.

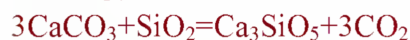
Очень полезным веществом оказался сульфат бария. В конце XIX в. им разбавляли дорогие свинцовые белила, а ныне на основе $BaSO_4$ разработана белая краска литопон, обладающая высокой

кроющей способностью, что снижает её расход. Сульфат бария также добавляют в бумагу дорогих сортов (для денежных знаков, документов).

Как и другие элементы с высоким порядковым номером, барий способен поглощать рентгеновское излучение. Поэтому $BaSO_4$ используется при изготовлении защитных материалов для рентгеновских установок и при диагностике заболеваний желудочно-кишечного тракта. Перед обследованием больного угощают «кашицей» из сульфата бария. Не навредит ли это пациенту? К счастью, сульфат бария очень плохо растворим в воде (0,00029 г в 100 г воды при 30 °С), а следовательно, и не опасен для человека.

ЦЕМЕНТ И БЕТОН

Цемент (от *лат.* caementum — «битый камень») — это порошкообразный материал, при смешивании с водой образующий пластичную массу (цементное тесто), которая при затвердевании превращается в камневидную структуру. Обычный, так называемый портландцемент состоит из силикатов и алюмосиликатов кальция: Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca_3(AlO_3)_2$ и др. Эти соединения образуются при спекании известняка с кварцевым песком и глиной во вращающихся печах при температуре порядка 1500 °С:


$3CaCO_3+SiO_2=Ca_3SiO_5+3CO_2$


$8CaCO_3+Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot2H_2O = Ca_3(AlO_3)_2+Ca_2SiO_4+Ca_3SiO_5+2H_2O+8CO_2$.

Смешанный с водой цемент постепенно затвердевает (схватывается), что связано с протеканием процессов гидратации и гидролиза силикатов и алюминатов кальция:


$Ca_3SiO_5+3H_2O=Ca_2SiO_4\cdot2H_2O+Ca(OH)_2$


$Ca_2SiO_4+2H_2O=Ca_2SiO_4\cdot2H_2O$ $Ca_3(AlO_3)_2+6H_2O=Ca_3(AlO_3)_2\cdot6H_2O$.

Для полного затвердевания цементного теста требуется три-четыре недели. В строительстве широко используется бетон (от *лат.* bitumen — «горная смола») — смесь цементного теста с песком и щебнем. Бетон закладывают в специальные деревянные формы, в которых он постепенно затвердевает. Для увеличения прочности конструкций в формы помешают арматуру — стальной каркас. Такой материал называется железобетоном. Магнезиальный цемент получают смешением оксида магния с концентрированным раствором хлорида магния. При затвердевании смеси образуется полимер состава $HOMgO(—MgO—)_nMgCl$, из которого обычно делают подоконники, ступени лестниц.

ПОДГРУППА «КРЫЛАТОГО МЕТАЛЛА». B, Al, Ga, In, Tl

БОР

Хотя элемент бор встречается в природе сравнительно редко (в земной коре его почти в 7 тыс. раз меньше, чем алюминия), главным образом в виде солей борной кислоты, бура — кристаллогидрат тетрабората натрия $Na_7B_4O_7\cdot10H_2O$ — была известна уже в раннем Средневековье. В сочинениях арабских алхимиков говорится об использовании её в качестве плавня, а также для пайки драгоценных



Бура обладает замечательным свойством растворять оксиды и соли многих металлов с образованием перлов — окрашенных боратных стёкол. Цвет различных перлов настолько индивидуален, что по ним можно распознавать многие металлы. Так, соли никеля дают жёлто-зелёные перлы, кобальта — синие, марганца — коричневые, железа — светло-зелёные, хрома — изумрудно-зелёные, а алюминия — бесцветные. Перлы представляют собой бораты сложного состава, например $Cu(BO_2)_2$•$2NaBO_2$.

«БОРНЫЙ АЛМАЗ»

Нитрид бора BN по структуре подобен углероду: в обоих веществах (в равных молярных количествах) содержится одинаковое число электронов. Как и углерод, нитрид бора существует в двух формах, построенных аналогично алмазу и графиту. При взаимодействии оксида бора с аммиаком в присутствии сажи при температуре порядка 2000 °C образуется нитрид бора со структурой графита: $B_2O_3+3C+2NH_3=2BN+3CO+3H_2$. При высоких давлениях он переходит в алмазоподобную модификацию — боразон.

На основе нитрида бора созданы огнеупорные материалы, в том числе термостойкое волокно. Разные модификации нитрида бора используют как смазку для подшипников и как сверхтвёрдый абразивный материал — порошкообразное вещество, служащее для механической обработки металлов, сплавов, камней и т. п.



Обнаружить присутствие бора в веществе несложно: летучие соединения бора окрашивают пламя в зелёный цвет. В этом можно убедиться, внеся в пламя горелки несколько кристалликов борной кислоты.

металлов. С Памира и с отрогов Гималаев буру доставляли караванами в Багдад.

Долгое время состав буры оставался неизвестным. Лишь в 1702 г. ученик Роберта Бойля Вильгельм Гомберг (1662—1715), прокаливая буру с железным купоросом, получил борную кислоту H_3BO_3, которую назвал успокоительной солью (sal sedativum) по будто бы производимому ею действию. Это вещество нашло широкое применение в медицине того времени. Спустя полвека было доказано, что

бура является солью борной кислоты: она образуется при взаимодействии «успокоительной соли» с содой Na_2CO_3.

В свободном виде бор (название образовано от *лат.* borax — «бура») был выделен в 1808 г. французскими химиками Жозефом Гей-Люссаком и Луи Тенаром (1777—1857) при нагревании в медной трубке смеси борного ангидрида, полученного прокаливанием борной кислоты, с металлическим калием: $2H_3BO_3 \xrightarrow{200\ ^\circ C} B_2O_3 + 3H_2O$; $2B_2O_3 + 3K = 3KBO_2 + B$. Спустя несколько месяцев Гемфри Дэви выделил бор электролизом расплавленного B_2O, ($t_{пл}$=450°С).

Сейчас бор получают по реакции $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$. Часть бора при этом реагирует с магнием, образуя борид: $Mg + 2B = MgB_2$. Чтобы выделить бор из реакционной массы, её обрабатывают раствором соляной кислоты. В результате из борида образуется смесь водородных соединений бора — боранов. Простейший из них — диборан — имеет состав B_2H_6, Известны также бораны B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ и др. Часто выделяющаяся смесь газов самовоспламеняется.

Установлено, что *борирование* — покрытие поверхности стальных изделий тонким слоем боридов железа FeB и Fe_2B — существенно повышает их твёрдость и термостойкость. Борирование осуществляют в плазме с использованием летучих соединений бора, таких, как BCl_3 или B_2H_6. Созданы и особые жаропрочные сплавы, например ферробор, который содержит 10 — 20% бора.

ЯД В АПТЕЧКЕ

Борную кислоту, а иногда и её натриевую соль — буру — можно найти во многих домашних аптечках как в чистом виде, так и в составе мазей, спиртового раствора — «борного спирта», полосканий для горла и т. п. И если к буре отношение обычно несколько настороженное (всё-таки это вещество используют как яд для тараканов), то борную кислоту считают вполне безобидной. В справочниках по лекарственным средствам, выпушенных миллионными тиражами, можно прочитать, что борную кислоту «применяют... как антисептическое средство в виде водных растворов (2—4%) для полоскания полости рта, зева и для промывания глаз; назначают также в виде мази (5—10%) и в присыпках при заболеваниях кожи». Борную кислоту веками признавали абсолютно безопасным средством и без колебаний использовали как антисептик даже для новорождённых. До сих пор многие мамы и бабушки по традиции применяют раствор борной кислоты, чтобы промыть ребёнку глаза, не ведая, что... травят его ядом!

Борная кислота на самом деле яд; и хотя он слабый, но имеет весьма коварные свойства. Соединения бора действуют не на отдельные виды микроорганизмов, как антибиотики, а на все сразу, поскольку бор является так называемым общеклеточным ядом. А коварство его в том, что этот яд не имеет никаких противоядий и чрезвычайно медленно выводится из организма. Даже взрослый человек при абсолютно здоровых почках за неделю теряет примерно лишь пятую часть попавшего в организм бора. Бор поражает не только желудочно-кишечный тракт, но и кожу, почки, центральную нервную систему. Последнее сопровождается судорогами и может окончиться даже параличом. Недаром применение борной кислоты для приёма внутрь было повсеместно запрещено ещё в конце XIX в. А ведь до этого борная кислота применялась очень широко.

После того как придворный врач герцога Орлеанского Вильгельм Гомберг опубликовал сообщение о лечебном действии борной кислоты, её, а также буру стали использовать в качестве обеззараживающего средства — антисептика. Эти вещества рекомендовали вводить в состав различных кремов и мазей, использовать для чистки зубов, при стирке белья и даже для консервирования пищевых продуктов. Так, копчёная говядина, поставлявшаяся в XIX в. из Америки в Европу, содержала до 3,8 % соединений бора! В Швеции борную кислоту под названием «асептин» употребляли для консервирования мяса, молока, пива. Русские рыбопромышленники использовали её при засолке икры, добавляя до 10 г кислоты на килограмм продукта.' Такая икра, конечно, сохранялась намного лучше и не приобретала неприятного вкуса, присущего некоторым другим консервантам. Однако Медицинский совет при Министерстве внутренних дел, рассмотрев ходатайст-

во об узаконении этого средства, вынес отрицательное решение. А в 1902 г. Медицинский департамент того же министерства издал специальный циркуляр, запрещающий использовать борную кислоту и её
соли в пищевой промышленности в качестве консервантов. Аналогичные запреты появились и во многих других странах.

Но даже если борную кислоту не глотать, она может попасть в организм из мазей, порошков для припудривания, глазных и ушных капель, примочек. Борная кислота всасывается из растворов неповреждённой кожей ещё легче — через слизистые оболочки. Попав в организм, она очень долго циркулирует в крови. И так как выводится бор очень медленно, при повторных применениях борных препаратов содержание бора в организме увеличивается и может достичь опасного уровня. Особенно быстро это происходит у новорождённых и грудных детей. Для них опасная концентрация бора намного меньше, чем для взрослых, ведь почки у младенцев слабее и плохо выводят бор.

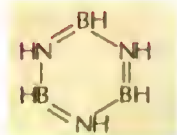
В 1983 г. в Англии было зафиксировано массовое отравление грудных детей, причиной которого, как выяснилось, послужил сладкий сироп для обмазывания сосок-пустышек. В сироп в качестве консерванта добавлялась в малых дозах борная кислота. Исследования показали, что попавший в организм младенцев бор выводился в течение двух месяцев, и в это время наблюдалось его токсическое действие. К счастью, все дети остались живы.

В 1987 г. Министерство здравоохранения СССР запретило использование борной кислоты детям, а также кормящим матерям. Противомикробное её действие очень слабое, а низкая цена никак не может компенсировать вред для здоровья.

БОРАЗАН, БОРАЗЕН, БОРАЗИН, БОРАЗОЛ

Бор образует с азотом и водородом несколько интересных соединений, которые можно рассматривать как аналоги углеводородов: боразан
BH_3—NH_3 (аналог этана); боразен BH_2=NH_2 (аналог этилена); боразин BH≡NH (аналог ацетилена).

Подобно тому как из ацетилена может быть получен бензол, из боразина образуется боразол (неорганический бензол) — бесцветная горючая жидкость ($t_{кип}$=55 °C) с характерным запахом:



ТЕНАРОВА СИНЬ

При сплавлении оксида алюминия с порошками основных оксидов (например, магния, кальция, кобальта) образуются вещества, которые долгое время рассматривали как соли «алюминиевой кислоты» $HAlO_2$ или метаформы гидроксида алюминия AlOOH. Исследование структуры этих соединений показало, что многие из них представляют собой сложные оксиды, в кристаллической решётке которых катионы двух металлов находятся в пустотах между ионами кислорода. Такое строение, в частности, имеет тенарова синь, образующаяся при прокаливании оксида алюминия с оксидом кобальта (II) при 1100 °C: $CoO+Al_2O_3=CoAl_2O_4$. Это вещество ($t_{пл}$=1960 °C) используется в качестве синей краски, например, в производстве гжельской керамики.



Бор, получаемый из B_2O_3, представляет собой аморфный тугоплавкий ($t_{пл}$=2075 °C) тёмно-бурый порошок, нерастворимый в воде. При восстановлении бромида бора водородом образуется кристаллический бор в виде серых кристаллов с металлическим блеском: $2BBr_3+3H_2=2B+6HBr$. Это вещество по твёрдости почти не уступает алмазу, что легко объяснить, сравнив их строение. Подобно атомам углерода в алмазе, в кристаллическом боре атомы связаны в трёхмерный каркас, с той лишь разницей, что в основе его лежат двадцатигранники (икосаэдры) B_{12}.

При комнатной температуре бор химически довольно инертен. Однако при нагревании он взаимодействует с концентрированной азотной кислотой: $B+3HNO_3 = H_3BO_3+3NO_2$, с хлором, а при 700 °C сгорает в кислороде.

Борная кислота H_3BO_3 практически не диссоциирует на ионы, раствор самоподкисляется в результате реакции $H_3BO_3+H_2O \leftrightarrow [B(OH)_4]^-+H^+$. Анион $[B(OH)_4]^-$ вступает в реакцию с другими молекулами H_3BO_3, образуя полиборные кислоты. Солью одной из них — тетраборной кислоты — и является бура.

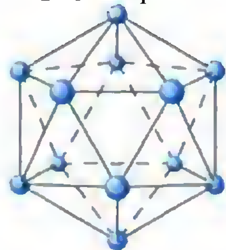
АЛЮМИНИЙ

Алюминий прочно вошёл в нашу жизнь: каждому с детства знакомы алюминиевая фольга, посуда, проволока.



Изделия из алюминия.

А ведь когда-то изделия из алюминия считались роскошью. Например, в 1852 г. килограмм металла стоил 1200 долларов — дороже золота! Почему же со временем цена на алюминий так упала? Ответ прост: алюминий широко распространён в земной коре (8%), уступая в этом лишь кислороду и кремнию. «Достаточно указать на то, что он входит в состав глины, чтоб ясно было всеобщее распространение алюминия в коре земной. «...Алюминий, или металл квасцов (alumen), потому и называется иначе глинием, что находится в глине», — писал Д. И. Менделеев. Белая глина, или каолин $Al_2O_3•2SiO_2•2H_2O$, рождается при *выветривании* алюмосиликатов, например полевого шпата ортоклаза $K_2O•Al_2O_3•6SiO_2$, слюды $K_2O•3Al_2O_3•6SiO_2•2H_2O$, нефелина $(Na, K)_2O•Al_2O_3•2SiO_2$. Одновременно с глиной при этом образуются кварцевый песок SiO_2, бокситы $Al_2O_3•2H_2O$ и корунд Al_2O_3. Окрашенные кристаллы



Икосаэдр B_{12} — фрагмент кристаллической структуры бора.



*Выветривание — процесс разрушения и химического изменения горных пород на поверхности Земли под влиянием колебаний температуры, химического и механического воздействия атмосферы, воды и живых организмов.
**Бокситы представляют собой гидратированный оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Их название связано с деревней Бо (Baux) на юге Франции, где в 1820 г. были обнаружены богатые залежи этой горной породы.

корунда — это широко известные драгоценные камни рубин и сапфир. Наименование самого металла происходит от латинского названия квасцов (alumen — «горькая соль») $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Издревле квасцы использовались в качестве протравы
при крашении тканей; об этом упоминает ещё греческий историк Геродот. В 1754 г. немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф, действуя на раствор квасцов щёлочью, получил осадок гидратированного оксида алюминия, названный им квасцовой



Рубин.

АНТИЧНЫЙ АЛЮМИНИЙ?

Во многих популярных книгах по химии приводится легенда о том, что некий мастер, имя которого история не сохранила, принёс римскому императору Тиберию (14—27 гг. н. э.) чашу из металла, напоминающего серебро, но более лёгкого. Подарок стоил жизни изобретателю: Тиберий приказал казнить его, а мастерскую уничтожить, поскольку боялся, что новый металл может обесценить серебро императорской сокровищницы.

Эта легенда основана на рассказе Плиния Старшего, приведённом в «Естественной истории». Согласно Плинию, похожий на серебро металл был получен из «глинистой земли». Глинозём — это гидратированный оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, а белая глина (каолин) — алюмосиликат:


$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Алюминий называют металлом
XX века. Когда его открыли в 1825 г., он стоил в 1500 раз дороже железа (сейчас — втрое). Лаже 30 лет спустя на его слиток, демонстрировавшийся на Всемирной выставке в Париже, смотрели как на драгоценность. И это неудивительно: для восстановления алюминия из его руд необходимо затратить очень большое количество энергии.

В течение десятилетий после открытия алюминий был ненамного дешевле серебра: в США, например, в 1856 г. его продавали по цене 12 долларов за фунт (454 г), а серебро — по 15 долларов. Лишь к концу XIX столетия, после того как изобрели новый способ получения алюминия с помощью электролиза, ежегодное производство металла начало исчисляться тысячами тонн (в наши дни уже более 10 млн. тонн), и цена на него упала.

В конце XX в. появились новые данные о принципиальной возможности получения металлического алюминия в древности. Как показал спектральный анализ, украшения на гробнице китайского полководца Чжоу Чжу, умершего в начале III в. н. э., сделаны из сплава, на 85 % состоящего из алюминия. Могли ли в то время получить свободный алюминий? Электролизный способ его производства, естественно, отпадает. Исключаются и методы, которые применяли в середине XIX в., — восстановление соединений алюминия металлическим натрием или калием, поскольку получить эти щелочные металлы технически не проще, чем сам алюминий.

А не могли ли в древности найти самородный алюминий, как, например, самородки золота, серебра, меди? ещё недавно считалось, что этот активный металл не встречается в природе в свободном состоянии. Однако в 1978 г. в породах Сибирской платформы был обнаружен самородный алюминий в виде нитевидных кристаллов длиной всего 0,5 мм (при толщине нитей несколько микрометров). Найден он и в лунном грунте, доставленном на Землю из районов морей Кризисов и Изобилия.

Объяснить происхождение самородного алюминия непросто. По одной из гипотез, он образуется, конденсируясь из пара. Известно, что при нагревании галогенидов алюминия — хлорида, бромида, фторида — они могут с большей или меньшей лёгкостью испаряться (так, AlCl, возгоняется уже при 180 °С). При сильном повышении температуры галогениды алюминия разлагаются, переходя в соединения алюминия(I), например AlCl. При понижении температуры пары AlCl конденсируются, и в твёрдой фазе происходит реакция диспропорционирования: часть атомов алюминия окисляется и переходит в привычное трёхвалентное состояние, а часть — восстанавливается. Восстановиться же одновалентный алюминий может только до металла: $3AlCl=2Al+AlCl_3$. В пользу этого предположения говорит и нитевидная форма кристаллов самородного алюминия. Обычно кристаллы такого строения появляются благодаря быстрому росту из газовой фазы. Вероятно, в лунном грунте микроскопические самородки алюминия образовались аналогичным образом. Маловероятно, что древние мастера могли найти и собрать достаточное количество таких самородков.

Однако можно и по-другому объяснить происхождение древнего алюминия. Этот металл восстанавливается из руд не только с помощью электричества и щелочных металлов. Существует доступный и широко используемый с древних времён восстановитель. Это уголь, который при нагревании восстанавливает оксиды многих металлов до свободных металлов. В конце 70-х гг. XX в. немецкие химики решили проверить, могли ли в древности получить алюминий восстановлением углём. Они нагревали в глиняном тигле до красного каления (800 °С) смесь глины с угольным порошком и поваренной солью (хлоридом натрия) или поташом (карбонатом калия). Соль была получена из морской воды, а поташ — из золы растений: учёные решили использовать только те вещества и методы, которые были доступны в древности. Через некоторое время на поверхности тигля всплыл шлак с шариками алюминия! Выход металла был мал, но не исключено, что именно таким путём древние металлурги получали «металл XX века».



Если смешать горячие концентрированные растворы сульфатов алюминия и калия, а полученный раствор охладить, то из него начнут кристаллизоваться квасцы — двойной сульфат калия и алюминия $2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. С ростом температуры их растворимость в воде существенно возрастает (5,9 г на 100 г воды при 20 °С, 109 г — при 90 °С в пересчёте на безводную соль). При хранении на воздухе квасцы выветриваются. При температуре 92,5 °С квасцы плавятся в своей кристаллизационной воде, а при нагревании до 120 °С обезвоживаются, переходя в жжёные квасцы, которые разлагаются лишь при температуре выше 700 °С. Молекулы воды, входящие в состав квасцов, связаны химической связью с ионами калия и алюминия, поэтому формулу квасцов правильнее записывать в виде комплексной соли $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$.

«Я СДЕЛАЮ ЭТО!»

В 1880 г. в колледж маленького американского городка Оберлин близ Кливленда (штат Огайо) поступил Чарлз Мартин Холл (1863—1914). В том же голу профессором химии и минералогии этого колледжа стал 36-летний Фрэнк Фаннинг Джуэтт. Встреча первокурсника и преподавателя оказалась решающей в истории алюминия. Джуэтт ранее стажировался в Германии, работал у знаменитого химика-органика Фридриха Вёлера, обсуждал с ним проблемы получения алюминия. С собой в Америку Джуэтт привёз и образец редкого металла.

Холл увлёкся химией ещё в детстве. Он нашёл старый учебник химии своего отца и усердно штудировал его, ставил опыты. Однажды мать даже устроила ему нагоняй за порчу обеденной скатерти после самодельного фейерверка. А спустя десять лет Холл стал первым человеком, получившим алюминий электролизом. Впоследствии Джуэтт описал, как это произошло:

«Моим самым важным открытием было открытие человека. В 1880 году я обратил внимание на мальчика лет шестнадцати. Он регулярно заходил в химическую лабораторию, чтобы купить на несколько центов стеклянные трубки, пробирки и тому подобное. Я ничего не знал об этом мальчике, но подумал, что когда-нибудь его имя станет известным: ведь он уже проводит опыты, когда другие думают только об играх и развлечениях. Это был Чарлз М. Холл, который в возрасте 21 года открыл способ восстановления алюминия из руды и таким образом сделал алюминий тем замечательным металлом, которым теперь широко пользуются во всём мире...».

Когда Холл поступил в колледж, Джуэтт пригласил его в свою лабораторию и выделил место для работы. Как-то, беседуя со студентами, Джуэтт сказал: «Если кому-нибудь удастся разработать дешёвый способ получения алюминия в промышленном масштабе и сделать алюминий металлом массового потребления, то этот человек не только окажет большую услугу человечеству, но заработает огромное состояние». И тут Холл, повернувшись к товарищу, сказал: «Я получу этот металл!». И он принялся за работу.

Холл пытался получать алюминий разными методами, но безуспешно. Наконец, он подумал, что извлечь металл из руды, возможно, удастся с помощью электричества. И он занялся электролизом. Учитель снабдил его, чем мог, из оборудования.

Вскоре Холл закончил колледж. В сарае он устроил маленькую лабораторию и продолжал опыты.

«Как-то утром, спустя шесть месяцев, — вспоминал Джуэтт, — он пришёл ко мне, держа что-то в кулаке. „Профессор, я получил его!" — воскликнул Холл, протягивая руку: на ладони лежал десяток маленьких алюминиевых шариков. Это произошло 23 февраля 1886 года».
Холлу помогала сестра Джулия, очень интересовавшаяся опытами брата. Она сохранила все его письма и рабочие журналы.
Источником электричества в то время могли быть только гальванические элементы. Холл и Джуэтт пользовались элементами Бунзена: угольный катод в концентрированной азотной кислоте помещался в пористом керамическом сосуде, а снаружи находился цинковый анод в разбавленной серной кислоте. Множество таких элементов соединялись в батарею. При этом на 1 г выделенного алюминия надо было израсходовать почти 16 г цинка!
Сначала Холл подверг электролизу водный раствор AlF_3 — его легче получить из Al_2O_3, чем хлорид. Естественно, кроме водорода и гидроксида алюминия, у него ничего не получилось.
Чистый AlF_3 плавится при 1280 °C, и чтобы понизить его температуру плавления, Холл использовал смесь AlF_3 и NaF, по составу аналогичную редкому природному минералу криолиту Na_3AlF_6. Он обнаружил, что криолит не только плавится при температуре на 270 °C ниже, но и растворяет значительное количество Al_2O_3. Как пишет Джулия, счастливая идея использовать смесь солей, возможно, посетила Холла, когда он играл классические сонаты на «древнем» семейном фортепиано. Вот выдержки из её воспоминаний:
«Чарлз всегда был в хорошем настроении. В часы неудач он находил утешение за нашим стареньким пиани-

землёй. Позднее эту землю стали именовать алюминон (alumina) или глинозёмом. Выделить из глинозёма металл с помощью электролиза безуспешно пытался Г. Дэви: вещество практически не растворялось в воде. Удача улыбнулась датскому физику Хансу Кристиану Эрстеду (1777—1851): в 1825 г. путём нагревания безводного хлорида алюминия с амальгамой калия он впервые получил алюминий. Хлорид алюминия учёный синтезировал, пропуская хлор над нагретой смесью корунда с сажей: $Al_2O_3+3C+3Cl_2=2AlCl_3+3CO$.
Два года спустя данный метод усовершенствовал немецкий химик Фридрих Вёлер, заменив амальгаму калия на чистый калий: $AlCl_3+3K=3KCl+Al$. Этого исследователя обычно и считают первооткрывателем алюминия, так как именно он исследовал свойства нового металла. Способ, разработанный Вёлером, лёг в основу промышленного производства алюминия, с той лишь разницей, что вместо довольно опасного и дорогого калия стали использовать более дешёвый натрий (процесс, предложенный французским химиком Анри Сент-
но. В своей домашней лаборатории он работал по многу часов без перерыва; а когда он мог ненадолго оставить установку, то мчался через весь наш длинный дом, чтобы немного поиграть. Он был одарённым музыкантом, его игру, полную чарующей экспрессии, мы никогда не забудем. Но иногда казалось, что за инструментом сидят два разных человека: я знала, что, играя с таким обаянием и чувством, он постоянно думает о своей работе. И музыка ему в этом помогала».
Первые опыты были неудачны. Чтобы избежать загрязнения продукта электролиза, Холл поместил в глиняный тигель графитовый, который одновременно служил и электродом, а в него уже — реакционную массу. Опыт с новым тиглем он провёл 23 февраля 1886 г. Ток шёл несколько часов. Как всегда, в присутствии сестры он охладил плав и раздробил его. На этот раз они обнаружили несколько маленьких серебристых шариков, которые растворялись в соляной кислоте! Холл немедленно побежал к своему бывшему преподавателю, чтобы рассказать об успехе... Сейчас эти шарики хранятся в Американской алюминиевой компании в Питсбурге.
Холл знал, как важны доказательства приоритета. Он подробно описал весь процесс в двух письмах и отправил их на хранение брату Джорджу, занимавшему важный пост в Довере (штат Нью-Хемпшир).

Оказалось, что это не пустая перестраховка: 23 апреля того же, 1886 г., француз Поль Эру запатентовал аналогичное изобретение, которое он сделал независимо и почти одновременно с Холлом. Поразительны и два других совпадения: оба учёных родились и умерли в один год. Чтобы подтвердить приоритет Холла, потребовались свидетельства под присягой его сестры и Джуэтта, а также проштемпелёванные письма брату.

Уже через два года Холл запустил первую промышленную установку для производства электролитического алюминия. Оказалось, что огромные ванны работают лучше, чем маленькие тигли, с которыми он так намучился. А нагревать шихту можно было тем же током, который выделял алюминий. В то время ток на заводе вырабатывала динамо-машина, приводимая в движение паром.

Метод Холла позволил получать сравнительно недорогой алюминий в больших масштабах. Если с 1855 до 1890 г. по методу Сент-Клер Девиля было произведено лишь 200 т алюминия, то за следующее десятилетие по новому методу — уже 28 тыс. тонн!

Пророчества Джуэтта сбылись: к Холлу пришло мировое признание, он стал почётным членом многих научных обществ, а в 1911 г. ему присудили очень престижную премию имени Перкина и золотую медаль. На церемонии награждения в Нью-Йорке присутствовал его «соперник» Поль Эру, который произнёс прочувственную речь. Холл ответил тем же.

А вот личная жизнь у Холла (как и у его сестры) не сложилась: невеста устала ждать, когда он поймает свою фортуну, и расторгла помолвку. Холл нашёл утешение в своей семье и родном колледже, где он проработал членом правления до конца жизни. Как писал его брат Джордж, «колледж был для него и женой, и детьми, и всем остальным — всю его жизнь». Колледжу учёный завешал и большую часть своего наследства — 5 млн. долларов. Умер Холл от лейкемии в возрасте 51 года.



Памятник Ч. М. Холлу в его родном колледже выполнен из алюминия.

*Корунд Al_2O_3 представляет собой белый тугоплавкий порошок, не растворимый в воде и отличающийся высокой твёрдостью. Порошок корунда идёт на изготовление шлифовальных кругов, точильных брусков, наждачной бумаги.

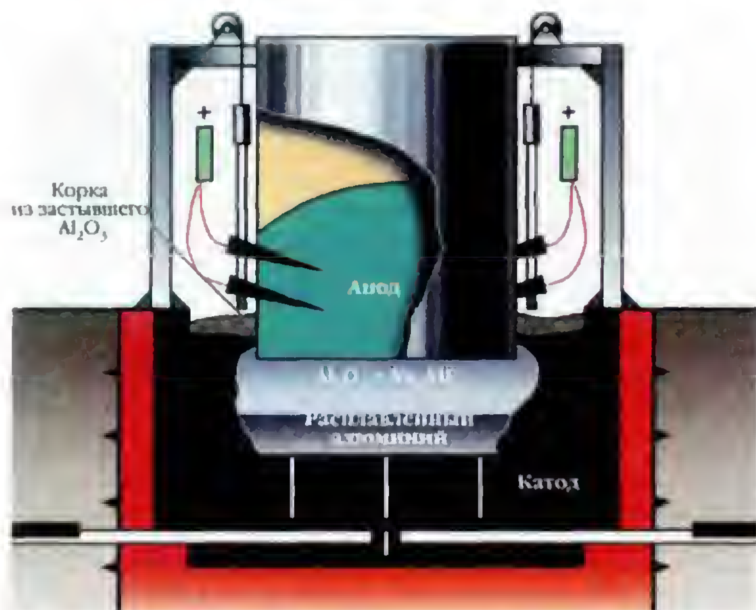


Схема электролизёра для получения металлического алюминия.


Алюмотермия. Восстановление железа из оксида алюминием.

АЛЮМОТЕРМИЯ

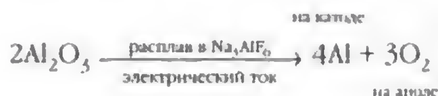
Алюмотермией называют метод восстановления металлов из оксидов порошком металлического алюминия. Так можно получить корольки (маленькие слитки) многих переходных металлов, например хрома, марганца, ванадия, железа:

$2Al+Fe_2O_3=Al_2O_3+Fe$. Если подожечь с помощью магниевой ленты смесь, состоящую из алюминия и оксида железа, а после этого остывший тигель разбить молотком, из образовавшейся массы (пека) нетрудно извлечь королёк металла.

Клер Девилем в 1854 г.). Это позволило к 1856 г. снизить цену на металл до 75 долларов за килограмм.

В 1855 г. большой слиток «серебра из глины» (так назвали алюминий) был представлен на Всемирной выставке в Париже. Новое падение цены на этот металл связано с внедрением электролитического метода,

разработанного французским инженером Полем Эру (1863—1914) и американским инженером Чарлзом Мартином Холлом в 1886 г. Согласно этому методу, используемому и в настоящее время, расплаву подвергают не сам Al_2O_3 ($t_{пл}$=2045 °С), а его раствор в расплавленном криолите Na_3AlF_6. Процесс проводят в электрических печах при температуре около 960 °С. В промышленных электролизёрах используют электроды, сделанные из графита.



Кислород, выделяющийся на аноде в процессе электролиза, вступает в реакцию с графитом ($2C+O_2=2CO$). Расплавленный металл, собирающийся на дне электролизёра, периодически выпускают.

Чистый алюминий — лёгкий серебристо-белый металл ($t_{пл}$=660 °С, $t_{кип}$=2467 °С), характеризующийся высокой пластичностью, тепло- и электропроводностью. При 100—150 °С алюминий настолько пластичен, что из него удаётся получить фольгу толщиной менее 0,01 мм. Алюминиевая фольга применяется в производстве конденсаторов и как обёрточный материал. Алюминиевые провода намного легче медных, что компенсирует меньшую электропроводность алюминия. Однако под действием тока места соединения таких проводов сильно нагреваются, провода подплавляются, из-за этого нередко случаются короткие замыкания и пожары.

Сплавы на основе алюминия (например, дуралюмин — 94% Al, 4% Cu, 0,5% Mg, 0,5% Mn, 0,5% Fe и 0,5% Si) сочетают лёгкость с высокой прочностью. Они используются в машиностроении, авиационной промышленности.

Помимо лёгкости алюминий имеет ещё одно преимущество перед железом — он не ржавеет. Это объясняется тем, что алюминий надёжно защищён с поверхности тончайшей плёнкой оксида, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления.

В прочности такой плёнки нетрудно убедиться на опыте. Внесите в пламя кусок алюминиевой фольги, и вскоре он раскалится докрасна. Вы увидите, что металл плавится, но при этом не стекает, а удерживается тончайшей, едва заметной плёнкой оксида, покрывающей его со всех сторон.

Мелко раздробленный металл — алюминиевая пудра (она служит основой для серебряной краски) - при накаливании на воздухе сгорает ослепительно белым пламенем, выбрасывая целый сноп искр.

Алюминий — химически активный металл. Он взаимодействует с галогенами (образуя тригалогениды), при нагревании — с серой (образуя Al_2S_3), а в раскалённом состоянии — с азотом и углеродом.

Алюминий энергично реагирует с разбавленными растворами кислот, однако инертен по отношению к концентрированным кислотам-окислителям — серной и азотной. Алюминий способен растворяться также в растворах щелочей: $2Al+2NaOH+6H_2O= 2Na[Al(OH)_4]+3H_2\uparrow$. Аналогичная реакция протекает и с раствором



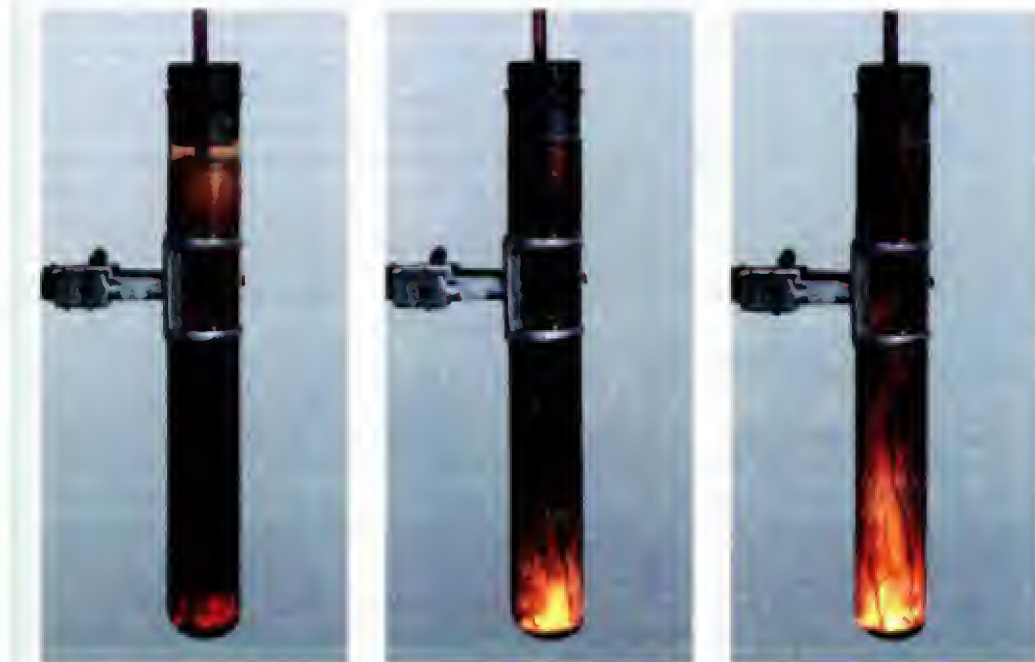
Брусок из алюминия.

АЛЮМИНИЙ БЕЗ ЗАШИТЫ

«Если металлический алюминий облить (или даже просто смочить) раствором сулемы (дихлорида ртути $HgCl_2$. — *Прим. ред.),* ртуть восстановляется и даёт амальгаму, в виде которой алюминий окисляется очень легко и разлагает воду при обыкновенной температуре...

При обыкновенной температуре металлический алюминий воды не разлагает, но если к ней прибавить немного иода, или йодистого водорода и иода, или йодистого алюминия и иода, водород в обилии выделяется», — читаем в «Основах химии» Д. И. Менделеева.

Лишённый оксидной плёнки, алюминий активно взаимодействует с водой: $2Al + 3H_2O=2AKOH)_3\downarrow+3H_2\uparrow$, а на воздухе быстро окисляется, при этом металл нагревается и обрастает белой «бородой» оксида: $4Al + 3O_2=2Al_2O_3$. Оксид и гидроксид алюминия амфотерны, т. е. вступают в реакцию как с кислотами (с образованием солей алюминия, например $AlCl_3$), так и с щелочами (образуя алюминаты: $Na[Al(OH)_4]$ — в растворе или $NaAlO_2$ — при сплавлении с твёрдой щёлочью). Интересно, что выдержанный при высоких температурах Al_2O_3 становится инертным — утрачивает способность к взаимодействию даже с концентрированными кислотами.



Если в пробирку из термостойкого стекла поместить несколько миллилитров брома и аккуратно опустить в него кусочек алюминиевой фольги, то через некоторое время (необходимое для того, чтобы бром проник через оксидную плёнку) начнётся бурная реакция. От выделяющегося тепла алюминий плавится и в виде маленького огненного шарика катается по поверхности брома (плотность жидкого алюминия меньше плотности брома), быстро уменьшаясь в размерах. Пробирка наполняется парами брома и белым дымом, состоящим из мельчайших кристаллов бромида алюминия: $2Al+3Br_2=2AlBr_3$.

*Гидролиз солей алюминия, например $AlCl_3$, приводит к образованию в растворе многозарядных ионов: $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$и даже $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]^{5+}$.

СПЛАВ ДЕВАРДА

В лабораторной практике в качестве восстановителя обычно используют не чистый алюминий, а сплав Деварда, содержащий 50% меди, 45% алюминия и 5% цинка. Этот сплав, легко растирающийся в порошок, вытесняет водород не только из разбавленных кислот, но и из воды. Активным веществом, входящим в его состав, является всё тот же алюминий, однако в контакте с медью его восстановительные свойства возрастают (образуется медно-алюминиевый гальванический элемент). Сплав Деварда восстанавливает в щелочном растворе нитрат- и нитрит-ионы до аммиака, что используется в химическом анализе.

стиральной соды Na_2CO_3, который имеет сильнощелочную реакцию среды. Поэтому алюминиевую посуду не рекомендуют мыть с содой.

Из соединений алюминия наиболее широко применяются оксид, хлорид и сульфат. Кристаллический оксид (корунд) — основа искусственных рубинов и сапфиров; из него делают подшипники, лазеры. Безводный хлорид служит катализатором в органическом синтезе. Сульфат применяют для очистки воды:


$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4\downarrow + 2Al(OH)_3\downarrow + 6CO_2\uparrow$.

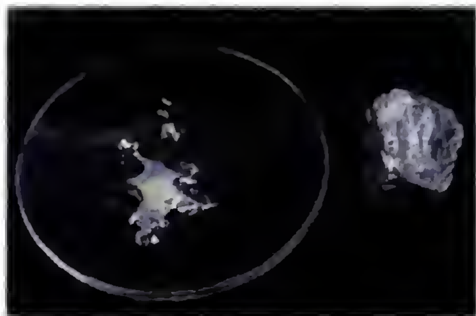
Оседающие хлопья $Al(OH)_3$ увлекают с собой из воды различные примеси. Двойной сульфат калия и алюминия (квасцы), как и прежде, используется для протравы при окраске тканей, а также для дубления кож, проклейки бумаги, в медицине (вяжущее средство). Особо стоит отметить применение алюминия в металлотермии (алюмотермии) — процессе восстановления металлов из их оксидов.

МЕТАЛЛ,
КОТОРЫЙ ТАЕТ В РУКАХ

Галлий принадлежит к числу элементов, открытие которых было предсказано Д. И. Менделеевым. В 1871 г. учёный определил его место в периодической системе, описал основные свойства и даже предположил, что элемент откроют методом спектрального анализа. Слова великого химика оказались пророческими.



Прокаливая на воздухе смесь глины, угля и сульфата натрия, можно получить синюю краску — ультрамарин. Раньше его использовали и для отбеливания белья, льна, крахмала. Примерный состав ультрамарина соответствует формуле $Na_8Al_6Si_6O_{24}S$. Окраска этого вещества обусловлена наличием в нём атомов серы (точнее, групп S^{-2}, S^{-3}), расположенных а полостях алюмосиликатного каркаса. Под действием соляной кислоты ультрамарин обесцвечивается с выделением сероводорода. В щелочной среде ультрамарин устойчив.



Галлий.

Спустя несколько лет, в 1875 г., французский исследователь Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912), изучая с помощью спектроскопа образцы минерала цинковой обманки ZnS, обнаружил спектр нового химического элемента и дал ему имя галлий в честь своей родины (Галлия — название римской провинции на территории современной Франции).

Галлий принадлежит к числу редких и рассеянных элементов. Это мягкий серебристо-белый металл с синеватым оттенком, по свойствам напоминающий алюминий. Плавится галлий уже в тёплой воде — при 29,8 °С. Столь низкая температура плавления обусловлена его молекулярным строением: в жидком металле сохраняются молекулы Ga_2. Плавление галлия, как и льда, протекает с уменьшением объёма — это связано с сильной перестройкой структуры.

Почти весь производимый галлий идёт на получение арсенида галлия GaAs — одного из основных полупроводниковых материалов.

ИНДИЙ

В 1863 г., исследуя с помощью спектроскопа цинковую обманку, директор Фрайбергской горной академии (Германия) Фердинанд Райх (1799—1882) и его ассистент Теодор Иероним Рихтер (1824—1875) обнаружили две линии интенсивного синего цвета, сходного с цветом красителя индиго. Эти линии принадлежали новому элементу, получившему наименование «индий» (от названия «индиго», которое

в свою очередь происходит от *лат.* indikus — «индийский»).

Соединения индия встречаются в незначительном количестве в свинцово-цинковых и медных сульфидных рудах.

Чистый индий — пластичный серебристо-белый металл ($t_{пл}$=157 °С), устойчивый на воздухе и настолько мягкий, что легко режется ножом.

Индий, как и галлий, используется для получения полупроводниковых материалов: InAs, InSb и др. Введение индия в кремний и германий улучшает их полупроводниковые свойства. Плёнки из оксида индия применяют в электронике в качестве прозрачных электропроводящих покрытий для экранов дисплеев, фотоэлементов.

ТАЛЛИЙ

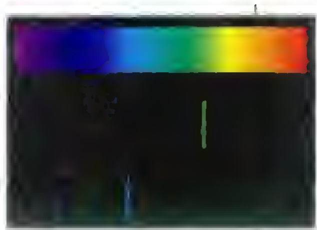
Подобно своим предшественникам по подгруппе, таллий тоже был обнаружен с помощью спектроскопа. Английский химик Уильям Крукс (1832— 1919) занимался извлечением селена из отходов сернокислотного производства. В 1861 г. учёный решил проанализировать собранную им пыль, содержащую селен, — он задался вопросом, нет ли в ней примеси теллура. Каково же было изумление Крукса, когда в спектроскопе он увидел незнакомую ему линию ярко-зелёного цвета, которая принадлежала новому химическому элементу. Его название происходит от *греч.* «таллос» — «зелёная ветка».

Таллий — это серебристо-белый металл с голубоватым оттенком ($t_{пл}$=303 °С). В отличие от алюминия,
индия и галлия, оксидная плёнка не спасает его от окисления: на воздухе он быстро темнеет, покрываясь тонким слоем оксида Tl_2O. Хранят таллий, как и щелочные металлы, в керосине.

В своей подгруппе таллий стоит несколько особняком: наиболее устойчивы соединения этого элемента в степени окисления +1, Так, таллий медленно растворяется в разбавленной серной кислоте с выделением водорода и образованием бесцветного раствора сульфата таллия(1): $2Tl+H_2SO_4=Tl_2SO_4+H_2\uparrow$. Действуя на этот раствор баритовой водой, удаётся получить гидроксид таллия(I): $Tl_2SO_4+Ba(OH)_2=BaSO_4\downarrow+2TlOH$, который, подобно гидроксидам щелочных металлов, является сильной щёлочью.

В природе соединения таллия содержатся в виде примесей к полиметаллическим рудам.

Таллий и его соединения ядовиты. Смертельная для человека доза таллия составляет 600 мг. Симптом отравления — выпадение волос. Другим последствием может оказаться тяжёлое нервное заболевание.



Солнечный спектр и спектры индия и таллия.



Металлический таллий и его соединения: оксид Tl_2O, карбонат Tl_2CO_3 и хлорид TlCl.

ЗОЛОТАЯ СЕРЕДИНА. C, Si, Ge, Sn, Pb

МНОГОЛИКИЙ УГЛЕРОД

В XVII—XVIII вв., в период расцвета теории флогистона, считали, что уголь полностью состоит из этого таинственного вещества: ведь при горении угля почти не образуется твёрдого остатка. И только А. Л. Лавуазье, изучая горение угля на воздухе и в кислороде, пришёл к выводу, что уголь — всего лишь простое вещество. Лавуазье

207

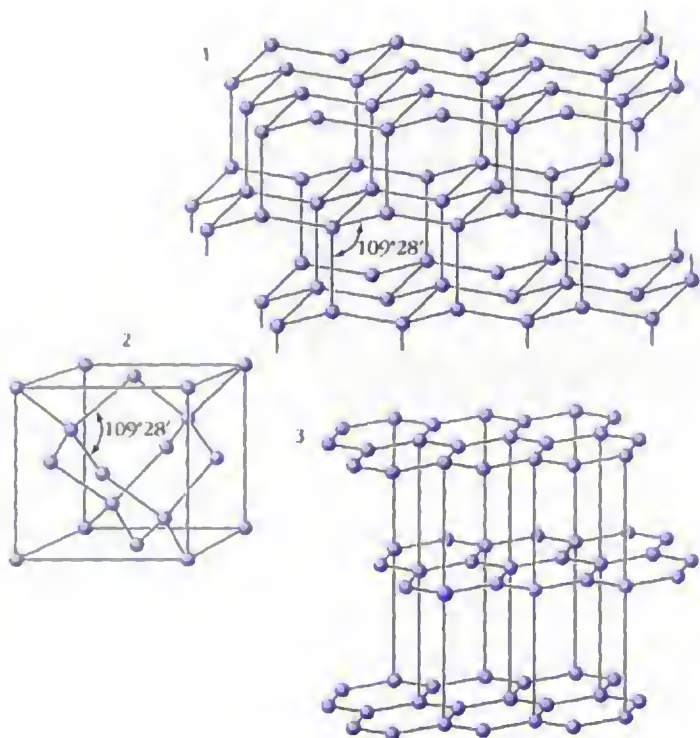


Алмаз является одним из самых твёрдых и тугоплавких ($t_{пл}$>4000 °С) веществ. В то же время алмаз хрупок: его довольно легко расколоть на части. Аля этого ювелиры пользуются ножом, по которому ударяют молотком. Немногие знают, что алмаз обладает очень высокой теплопроводностью — проводит тепло лучше, чем многие металлы (в 4 раза лучше Cu). В то же время он не проводит электрический ток.

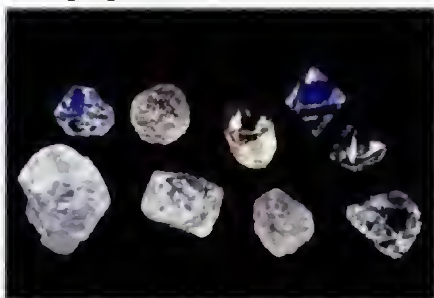
назвал новый элемент Carboneum вместо старого латинского названия car-bone pur — «чистый уголь», которым долгое время пользовались химики.

Алмаз. При слове «алмаз» сразу же вспоминаются окутанные завесой тайны истории, повествующие о поисках сокровищ. Когда-то люди, охотившиеся за алмазами, и не подозревали, что предметом их страсти является кристаллический углерод — тот самый углерод, который образует сажу, копоть и уголь. Впервые это доказал Лавуазье. Он поставил опыт по сжиганию алмаза, используя собранную специально для этой цели зажигательную машину. Оказалось, алмаз сгорает на воздухе при температуре около 700 °С, не оставляя твёрдого остатка, как и обычный уголь.

В структуре алмаза каждый атом углерода имеет четырёх соседей, которые расположены от него на равных расстояниях в вершинах тетраэдра (угол С—С—С составляет 109° 28'). Весь кристалл представляет собой единый трёхмерный каркас.



Кристаллические структуры различных модификаций углерода:
1 — гексагональный алмаз (лонсдейлит);
2 — кубический алмаз;
3 — графит.



Часто алмазы имеют тот или иной оттенок (нацвет, как говорят ювелиры). Известны алмазы оранжевого, голубого, розового, жёлтого, коричневого, молочно-белого, синего, зелёного, серого и даже чёрного цвета. Окраска связана как с дефектами в их кристаллической структуре, так и с замещением части атомов углерода на атомы бора, азота и даже алюминия. Серая и чёрная окраска алмазов обусловлена включениями графита.

С этим связаны многие свойства алмаза, в частности его самая высокая среди минералов твёрдость. Она-то и дала камню имя, которое происходит от *греч.* «адамас» — «твёрдый», «непреклонный», «несокрушимый».

Кристаллы алмаза, особенно огранённые (бриллианты), очень сильно преломляют свет. Этим и обусловлена знаменитая «игра бриллиантов».

В России ювелирные алмазы вошли в моду в середине XVIII в. Ими украшали не только царские диадемы и скипетры, но также брелки, застёжки, трости, табакерки и даже обувь! Мелкие алмазы используются для резки стекла и металлов, служат наконечниками свёрл, резцов. Алмазный порошок издревле применяют для полировки и огранки драгоценных камней.

Графит. В древности графит считали одним из минералов свинца, возможно из-за того, что, подобно свинцу, он оставляет на бумаге след (поэтому из графита делают грифели). В XVIII в. К. В. Шееле доказал, что графит представляет собой «особый минеральный уголь». Родственные отношения

между алмазом и графитом были подробно изучены коллегой Лавуазье французским химиком Луи Бернаром Гитоном де Морво

(1737—1816): при осторожном нагревании алмаза без доступа воздуха он получил порошок графита.
Графит — мягкое вещество серого цвета. Атомы углерода связаны в нём в плоские слои, состоящие из соединённых рёбрами шестиугольников, наподобие пчелиных сот. Каждый атом в таком слое имеет трёх соседей, угол между связями С—С—С равен 120°. Для образования трёх ковалентных связей атом предоставляет три электрона, а четвёртый электрон, образуя π-связи, делокализован по всему кристаллу. Этим объясняются такие свойства графита, как металлический блеск и электропроводность.
Поскольку электронные облака атомов из соседних плоских слоёв перекрываются, между слоями возникают слабые связи, которые рвутся даже при незначительной нагрузке. Для того чтобы в этом убедиться, достаточно провести карандашом по листу бумаги: на листе останется след из чешуек графита.
Графит широко применяется в технике. Графитовый порошок используют для изготовления минеральных красок, а также в качестве смазочного материала — между отдельными слоями графита взаимодействие настолько слабое, что возникает скольжение. Графитовые стержни служат электродами во многих электрохимических процессах; из смеси графита с глиной изготовляют тигли для плавки металлов. Блоки из особо чистого графита являются основным материалом для создания атомных реакторов. В первом отечественном реакторе, например, было использовано 450 т графита.
В отсутствие кислорода графит и алмаз выдерживают нагревание до высоких температур: эти вещества переходят в газовую фазу в виде молекул C_n ($1<n<10$) лишь при 3000 °С. Поэтому графит используют как теплозащитный материал для головных частей ракет.
Карбин. Долгое время графит и алмаз считались единственными аллотропными модификациями углерода. В основе аморфного углерода (кокса,
АЛМАЗ — ИЗ ГРАФИТА?
Графит — наиболее устойчивая при комнатной температуре аллотропная модификация углерода. Теоретически все алмазы должны были уже давно превратиться в графит, но с заметной скоростью такая реакция идёт лишь начиная с температуры около 1000 °С, а при 2000 °С она происходит почти мгновенно. Однако с практической точки зрения гораздо больший интерес представляет обратный процесс — превращение графита в алмаз. Это становится возможным при температуре около 3000 °С и давлении $3 \cdot 10^6$ атм. К сожалению, алмазы, которые удаётся получить из графита, обычно очень мелкие и невысокого качества. Они могут быть использованы лишь для технических целей.
сажи, бурого и каменного угля) лежит разупорядоченная структура графита. Однако в 60-х гг. XX в. в природном графите были обнаружены белые кристаллы карбина — ещё одной аллотропной модификации.
Это вещество состоит из цепей, образованных атомами углерода. Известно несколько форм карбина, различающихся строением цепи, например —С≡С—С≡С— и =С=С=С=С=. Учёные установили, что карбин образуется при возгонке графита при температуре 2000 °С и низком давлении.
Фуллерены. И алмаз, и графит, и карбин имеют немолекулярное строение, т. е. состоят из каркасов, сеток или цепей атомов углерода.
В 1996 г. трое учёных — Гарольд Крото (Великобритания), Роберт Керл и Ричард Смелли (США) — были удостоены Нобелевской премии в области химии за открытие в 1985 г. молекулярной формы углерода —

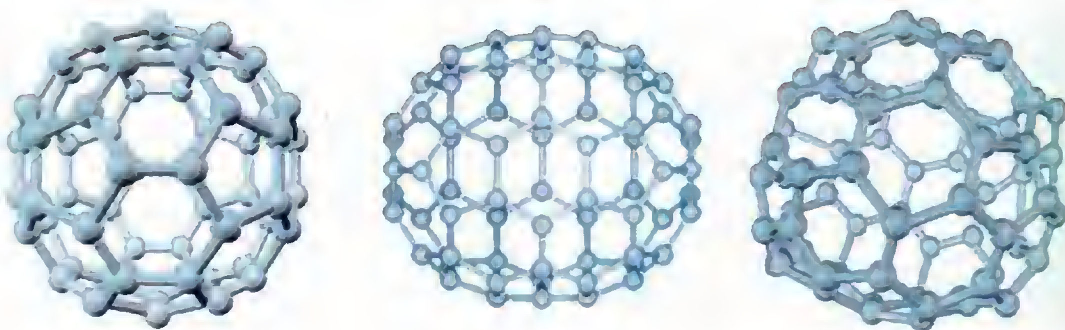


Графит.

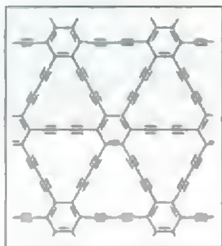
ХИМИЯ «ФУТБОЛЬНЫХ МЯЧЕЙ»

На основе фуллеренов получены полимерные материалы; разрабатываются методы синтеза металлофуллеренов — соединений, содержащих в центре оболочки из атомов углерода атомы металлов (например, лантанидов). Фторированные фуллерены (в частности, $C_{60}F_{48}$) способны служить катодом в литиевых гальванических элементах, где электрический ток возникает в результате реакции $C_{60}F_{48}+xLi=C_{b0}F_{48-x}+xLiF$. Появилась возможность разработки на основе фуллеренов запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью информации. Это позволит поместить на один диск огромное количество данных. С использованием фуллеренов предполагается создавать сверхпроводящие материалы, лекарства с противоопухолевой активностью, фотоприёмники, красители.

*В природе алмазы встречаются в виде включений в кимберлитовых трубках — воронкообразной формы разломах земной коры, заполненных породой кимберлитом. При разрушении (выветривании) трубок алмазы переходят в россыпи.



Строение фуллеренов C_{60}, C_{70}, C_{72}. Фуллерен C_{70} имеет форму сплющенного шара или дыни.



Графин — ещё одна аллотропная модификация углерода. В конце XX в. учёные разрабатывают пути синтеза графинов — веществ со слоистой структурой, аналогичной графиту. Каждый слой графина состоит

из шестичленных бензольных циклов, связанных атомами углерода.

фуллерена. К фуллеренам относят вещества с чётным числом атомов углерода в молекуле: C_{60}, C_{70}, C_{72}, C_{74}, C_{76},..., C_{108},.., C_{960},.., C_{1020} и др. Эти замечательные молекулы составлены из атомов углерода, объединённых в пяти- и шестиугольники с общими рёбрами. Название своё они получили по фамилии американского архитектора и инженера Ричарда Бакминстера Фуллера, который построил

на выставке в Монреале в 1967 г. павильон США, используя конструкцию из сочленённых пяти- и шестиугольников.
В 1990 г. было изучено строение простейшего фуллерена, содержащего 60 атомов углерода. Это бакминстерфуллерен. Молекула C_{60} напоминает футбольный мяч: она состоит из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. Такой многогранник имеет высокую симметрию, близкую к сферической. Каждый атом углерода в молекуле C_{60}, как и в графите, связан с тремя другими атомами. В первых



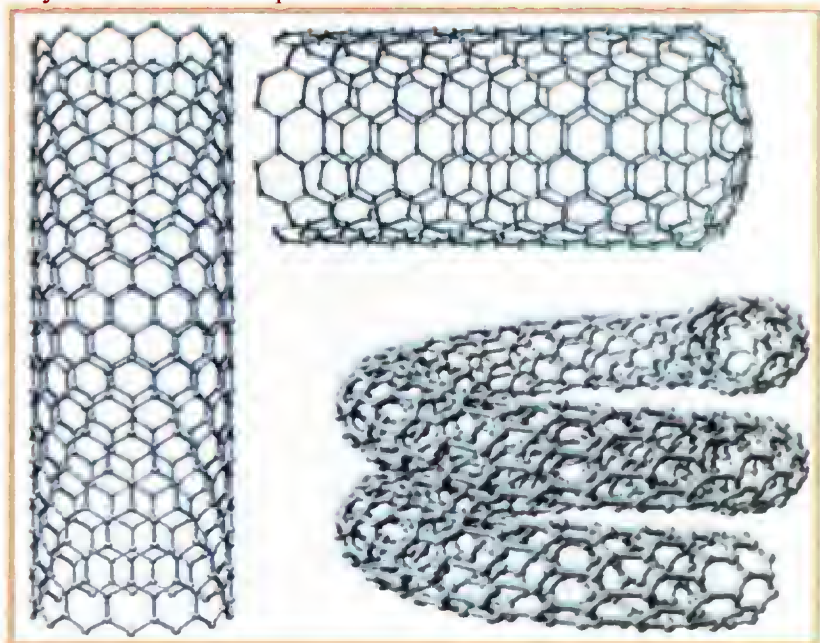
Растворы C_{60} (слева) и C_{70} (справа) в толуоле и кристаллы C_{60}. Фуллерены хорошо растворимы в органических растворителях — бензоле, толуоле, четырёххлористом углероде. Это свойство используют для отделения фуллеренов от сажи.

опытах фуллерены получали испарением графита в атмосфере гелия под действием мощного лазерного импульса. Позднее обнаружили, что фуллерены образуются при пропускании гелия через электрическую дугу между графитовыми электродами. В оседающей на стенках реактора саже содержится до 15% фуллеренов.
Фуллерены представляют собой кристаллические вещества чёрного цвета с металлическим блеском, обладающие свойствами полупроводников. При давлении порядка $2 \cdot 10^5$ атм и комнатной температуре бакминстерфуллерен превращается в алмаз. При температуре около 800 °С фуллерен C_{60} возгоняется, молекулы C_{60} присутствуют в газовой фазе вплоть до температуры 1800 °С.
В 1992 г. фуллерены обнаружены в природе — в минерале шунгите (аморфном углероде), названном в честь посёлка Шуньга в Карелии. Неудивительно, что долгое время примесь фуллерена в шунгите не замечали: его там лишь около 0,001%.
Химия углерода. Углерод (в форме графита) легко вступает в химические реакции. Он взаимодействует с кислородом, серой и фтором, однако инертен по отношению к остальным галогенам, азоту, фосфору. В реакции с серой (при 650 °С) образуется сероуглерод CS_2 — легколетучая ядовитая жидкость, используемая в качестве растворителя.
Сплавлением сажи с активными металлами получают карбиды. Их строение и свойства зависят от природы металла. Так, карбиды магния, алюминия и щёлочноземельных

НАНОЧАСТИЦЫ УГЛЕРОДА

Усилия многих учёных — физиков, химиков, материаловедов — направлены на развитие *нанотехнологии* — технологических процессов, осуществляемых на молекулярном уровне. Греческая приставка «нано-» означает одну миллиардную часть, т. е. 10^{-9} (например, 1 нм = 10^{-9} м).
В 1991 г. японские учёные на стенках прибора, в котором проводили синтез фуллеренов, обнаружили наночастицы углерода — полые углеродные трубки диаметром 3—1 0 нм, их стенки состоят всего из нескольких слоёв атомов. С одной стороны каждая такая трубка закрывается «крышкой», которая является не чем иным, как фрагментом структуры фуллерена. Существуют и однослойные нанотрубки — их диаметр всего 0,9 нм. Специалисты предполагают, что нанотрубки, подобно

графиту, должны хорошо проводить электрический ток, а возможно, и являться сверхпроводниками. Изучение этих интересных объектов только начинается.



Нанотрубки.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА

На основе графита в наши дни производится множество различных материалов. Наиболее известен *графлекс* (от *англ.* flexible graphite — «гибкий графит»), или *пенографит.* Для его получения порошок графита пропитывают азотной кислотой, а затем быстро нагревают в восстановительной среде. При этом происходит разложение азотной кислоты, и под давлением образующихся газов слои графита расщепляются и разрываются на хлопья. Получившийся высокопористый материал проходит прокатку и штамповку. Графлекс не подвержен коррозии и применяется в качестве уплотнителя там, где из-за действия высокой температуры нельзя использовать резину или металлы.

Стеклоуглерод — продукт пиролиза (нагревания без доступа воздуха до температуры 800 °С) феноло-формальдегидных смол. Этот материал химически стоек к действию кислот и щелочей. Выполненная из него посуда по многим свойствам не уступает платиновой.

Важным конструкционным материалом является *пирографит* — высокопрочный графит, возникающий при уплотнении природного графита. Для этого его прокаливают в атмосфере метана при высоких температурах. Углерод, образующийся при пиролизе метана, закрывает поры и дефекты в структуре графита, повышая его плотность примерно в полтора раза. На основе пирографита выполняют, например, искусственные клапаны сердца. *Углеродное волокно* получают пиролизом полимерных нитей или тканей. Этот материал используют при создании тепловых завес, в качестве наполнителя его вводят в пластики для придания им большей прочности и обеспечения электропроводности. Углеродные волокна нашли применение и как лёгкие эластичные электронагреватели.



Углеродная ткань и углеродное волокно.

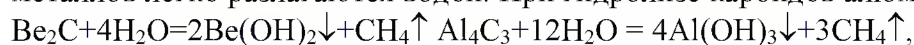


Стаканчик из стеклоуглерода.

211

Карбиды переходных металлов (например, Fe_3C) инертны по отношению к воде, растворам кислот и щелочей. Переходные металлы IV, V и VI групп периодической системы образуют карбиды состава MC (TiC, NbC). Они представляют собой необычайно твёрдые вещества с металлическим блеском и часто с металлической проводимостью. Эти соединения имеют рекордно высокие температуры плавления: 3000-4000 °С. Они являются компонентами жаропрочных сплавов и специальных сортов керамики.

металлов легко разлагаются водой. При гидролизе карбидов алюминия и бериллия образуется метан:



$Be_2C+4H_2O=2Be(OH)_2\downarrow+CH_4\uparrow$ $Al_4C_3+12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow+3CH_4\uparrow$,

при гидролизе карбида магния Mg_2C_3 — смесь двух изомеров: метилацетилена CH_3—O≡CH и аллена $CH_2=C=CH_2$:



$Mg_2C_3+4H_2O=2Mg(OH)_2\downarrow+C_3H_4\uparrow$,

а при гидролизе карбидов щёлочноземельных металлов — ацетилен:



$CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2\downarrow+C_2H_2\uparrow$.

Последняя реакция используется на стройках для получения ацетилена, необходимого при сварочных работах. В промышленности серый порошок карбида кальция получают, прокаливая известь с углём: $CaCO_3+4C=CaC_2+3CO$. Карбид кальция — ионное соединение ($Ca^{2+}C^{2-}{}_2$) с высокой температурой плавления (2160 °С),

КРЕМНИЙ

Кварц, горный хрусталь, аметист, халцедон, топаз, оникс... Трудно поверить, но все эти и многие другие «чудеса подземного мира» состоят из одного и того же вещества — кремнезёма, или оксида кремния(IV) SiO_2. Предположения о том, что в кремнезёме содержится новый, ещё неизвестный элемент, высказывались учёными уже в XVIII столетии. Однако в виде простого вещества кремний был выделен лишь в XIX в. Й. Я. Берцелиусом. Вначале он нагревал смесь кремнезёма с порошком железа и углём до 1500 °С, но чистый кремний получить не удавалось: в присутствии железа образуется ферросилиций — сплав, содержащий оба эти элемента. Поняв, в чём ошибка, Берцелиус изменил способ синтеза. В 1823 г., когда он пропустил над калием пары фторида кремния(IV), удача наконец улыбнулась ему. По реакции $SiF_4+4K=Si+4KF$ был получен порошок аморфного кремния. Берцелиус доказал так-

КЕРАМИКА

Керамикой (от *греч.* keramos — «глина») называют изделия из глины, закреплённые обжигом. К видам керамики относят гончарные изделия, терракоту, майолику, фаянс, фарфор и каменную массу.

Майоликой называют тяжёлые, крупнопористые керамические изделия, покрытые непрозрачной эмалью. Благодаря обжигу при сравнительно невысокой температуре изделия из майолики сохраняют красивые яркие краски. Расцвет этой техники пришёлся на XV—XVII вв., позже её вытеснили фаянс и фарфор.

Фарфор — это керамические изделия, выполненные из смеси белой глины с полевым шпатом и кварцем, подвергнутые высокотемпературному обжигу и отличающиеся непористым строением.

Сформованное изделие доводят до начала спекания, что делает его влагонепроницаемым. С химической точки зрения фарфор представляет собой стекловидную алюмосиликатную массу с включениями кристаллов муллита $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ и зёрен кварца. Предметы из тонкого фарфора просвечивают. Обычно их покрывают сверху глазурью и подвергают повторному обжигу.

Фарфор появился в Китае в первые века новой эры. Долгое время китайские мастера хранили в строжайшем секрете рецепт производства фарфора. В Европе его раскрыли лишь в начале XVIII в. Первый русский фарфор был получен Дмитрием Ивановичем Виноградовым (1720(?)—1758). В 1744 г. по указу императрицы Елизаветы Петровны под Петербургом была основана Порцелиновая мануфактура (Императорский фарфоровый завод).

Фаянс отличается от фарфора пористостью, полной непрозрачностью, меньшей плотностью. Изделия из фаянса подвергают обжигу при более низких температурах, чем фарфор. Фаянс появился в Европе в XVI в.



Фарфоровая ваза, расписанная золотом. Императорский фарфоровый завод. Вторая четверть XIX в. Из собрания Дмитровского историко-художественного музея.

*Латинское наименование кремния Silcium происходит от одного из названий кремнезёма — silic, что в переводе означает «крепкий», а русское — от древнерусского названия камня «кремень».

«НЕОРГАНИЧЕСКИЙ САД»

Если в крепкий раствор силиката натрия Na_2SiO_3 опустить кристаллы солей железа, меди, кобальта, никеля, марганца, кальция, алюминия, то через некоторое время в стакане вырастет... разноцветный «сад»! Можно заметить, как от упавшего на дно стакана кристаллика соли отрывается пузырёк воздуха, который, поднимаясь к поверхности, как бы вытягивает из кристалла тончайшую полую внутри трубку-мембрану, состоящую из плёнки кремниевой кислоты и гидроксида металла. «Сад» растёт благодаря тому, что концентрация раствора Na_2SiO_3 внутри каждой такой трубки значительно ниже, чем за её пределами. Это своеобразный пример осмоса — самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую мембрану. Быстрее всего «прорастают» соли трёхзарядных катионов — железа и алюминия:



$$2FeCl_3+2Na_2SiO_3+3H_2O=2Fe(OH)_3\downarrow+3H_2SiO_3\downarrow+6NaCl$$



$$CoCl_2+Na_2SiO_3+3H_2O=CoOHCl\downarrow+H_2SiO_3\downarrow+NaCl+NaOH.$$



же, что, сгорая на воздухе, кремний переходит в кремнезём.

По содержанию в земной коре (28 %) Si уступает только кислороду. В природе кремний встречается исключительно в форме соединений. Обычный речной песок представляет собой кремнезём, загрязнённый примесью глины и соединений железа. Наряду с глиной (каолином Al_2O_3•$2SiO_2$•$2H_2O$) он образуется при выветривании полевого шпата под действием углекислого газа и влаги воздуха:



K_2O•Al_2O_3•$6SiO_2+3H_2O+2CO_2=Al_2O_3$•$2SiO_2$•$2H_2O+2KHCO_3+4SiO_2$.

Кристаллический кремний — тугоплавкое ($t_{пл}$=1410 °C) вещество серого цвета с металлическим блеском.



Кристаллический кремний.

Такой кремний имеет структуру алмаза, но значительно уступает ему по твёрдости. Кристаллический кремний — полупроводник. Для изменения полупроводниковых свойств в него вводят *донорные* (мышьяк) или *акцепторные* (бор) примеси.

Аморфный кремний представляет собой порошок бурого цвета, значительно более реакционноспособный, чем кристаллическая модификация. При комнатной температуре аморфный кремний реагирует со фтором, а при нагревании — хлором, бромом, кислородом, серой и некоторыми активными металлами, например магнием: $2Mg+Si=Mg_2Si$, с образованием силицидов.

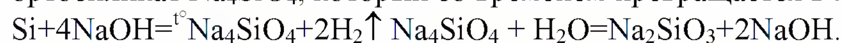
Если порошок силицида магния внести в раствор кислоты, происходит его разложение, сопровождающееся сильным треском: $Mg_2Si+4HCl=2MgCl_2+SiH_4\uparrow$. Выделяющийся при этом неустойчивый газ силан SiH_4 самовоспламеняется на воздухе, так как содержит примесь других, ещё менее устойчивых соединений: $SiH_4+2O_2=SiO_2+2H_2O$.

Кремний инертен по отношению к большинству кислот (исключение составляет смесь азотной и плавиковой

*Донорными являются атомы примеси, содержащие большее число валентных электронов, чем атом кремния. К ним относятся элементы V группы периодической системы (мышьяк, сурьма). Акцепторные примеси (бор, алюминий) имеют меньшее число валентных электронов, чем кремний.

** Силикаты — это соли кремниевой кислоты H_2SiO_3, которая выпадает в виде белого осадка при действии на них сильными кислотами. Кремниевая кислота даже слабее угольной: её можно осадить, пропуская через раствор силиката углекислый газ: $Na_2SiO_3+2H_2O+2CO_2=H_2SiO_3\downarrow+2NaHCO_3$. При нагревании H_2SiO_3 легко теряет воду, превращаясь в SiO_2.

кислот), но довольно легко взаимодействует с растворами щелочей. При этом сначала образуется ортосиликат Na_4SiO_4, который со временем превращается в метасиликат Na_2SiO_3:



$Si+4NaOH\overset{t^\circ}{=}Na_4SiO_4+2H_2\uparrow$ $Na_4SiO_4 + H_2O=Na_2SiO_3+2NaOH$.

Оксид кремния SiO_2 является кислотным оксидом, хотя напрямую с водой не взаимодействует. Его переводят в силикаты сплавлением с щелочами: $SiO_2+2NaOH=Na_2SiO_3+H_2O$.

Реакцию оксида кремния с углеродом проводят в электропечах при температуре около 2000 °С: $SiO_2+3C=SiC+2CO$. Образующийся карбид кремния SiC — карборунд — построен аналогично алмазу (в кристаллической решётке алмаза каждый второй атом углерода замещён атомом кремния). Как и алмаз, карборунд обладает необычайно высокой прочностью,



Аметистовая щётка.

что делает его важным *абразивным материалом,* который используют для шлифовки металлов. На основе карбида кремния изготовляют огнеупорные и кислотоупорные материалы, стоматологический инструмент. В промышленности кремний получают также восстановлением кремнезёма коксом в электродуговых пе-

СТЕКЛО

Обычное оконное стекло — это силикат состава $Na_2O•CaO•6SiO_2$. Стекло — аморфный материал, представляющий собой переохлаждённую жидкость. Иногда в стекле возникают области кристаллизации, что приводит к потере прочности. Получают стекло сплавлением кварцевого песка SiO_2, известняка $CaCO_3$ и соды Na_2CO_3:



$Na_2CO_3+CaCO_3+6SiO_2= Na_2O•CaO•6SiO_2+2CO_2\uparrow$.

Процесс осуществляют в печах при температуре 1100—1600 °С, после чего образовавшуюся стекломассу постепенно охлаждают.

Окрашенные стёкла получают введением в шихту (смесь исходных материалов) различных оксидов: NiO придаёт стеклу разнообразную цветовую гамму — от фиолетовой до жёлтой и серо-коричневой, Cr_2O_3 сообщает ему травянисто-зелёную окраску, CuO или CoO — синюю, оксиды железа — от голубовато-зелёной (FeO) до красно-бурой (Fe_2O_3), Mn_2O_3 — фиолетовую или пурпурную, Cu_2O — красную, Sb_2O_3 —

жёлтую, U_3O_8 — желтовато-зелёную (урановое стекло), коллоидные растворы меди и золота — рубиново-красную («медный рубин» и «золотой рубин»). Молочное стекло образуется при введении в шихту порошка полевого и плавикового шпатов.

При замене оксида кальция на оксид свинца получается хрусталь — стекло, обладающее способностью сильно преломлять лучи света. Его используют в оптике и для изготовления хрустальной посуды, ваз, подсвечников, люстр и т. д.
Обычное стекло размягчается при температуре 500—600 °С, поэтому в лабораторной практике часто применяют термостойкое боросиликатное стекло (пирекс), содержащее оксид бора B_2O_3 Такое стекло плавится при температуре выше 800 °С.
Природное вулканическое стекло (обсидиан) и тектиты — стёкла метеоритного происхождения — уже в каменном веке использовались людьми для изготовления примитивных орудий труда. Производство стекла также уходит своими корнями в глубокую древность. Древнее стекло обычно было цветным и непрозрачным. По сравнению с современным оконным, в нём меньше кремнезёма и оксида кальция, но значительно больше натрия. Это связано с тем, что для варки стекла тогда использовали шихту, состоящую из смеси древесной золы с большим количеством соды, поташа K_2CO_3 и песка, в



Бутыль. Сирия. Вторая половина I в. н. э. Государственный Эрмитаж.

*Аметист представляет собой разновидность кварца.
**Метасиликат натрия Na_2SiO_3 называют также «растворимое стекло», так как он растворим в воде (18,8 г в 100 мл воды при 20 °С). При обработке этой соли водяным паром может быть получен густой концентрированный коллоидный раствор — его используют для склеивания бумаги (канцелярский клей).
*** Абразивные материалы (от *лат.* abrasio — «соскабливание») — твёрдые вещества, используемые для механической обработки: шлифования, резания, полирования. К ним относятся кремень, наждак, пемза, алмаз.

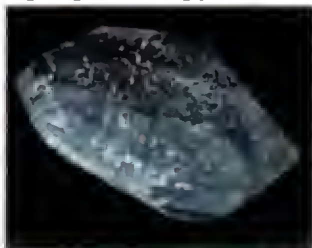
чах, но используют другое соотношение реагентов и иные условия: $SiO_2+2C=Si+2CO$.
Кристаллический кремний находит применение в микроэлектронике как элемент полупроводниковых усилителей и фотосопротивлений. Аморфный кремний нужен в металлургии в качестве раскислителя.
Оксид кремния(IV) является одним из исходных веществ при производстве стекла, керамики, цемента и бетона, а также силикатного кирпича. Это вещество выдерживает сильное нагревание ($t_{пл}$ =1610 °С), что делает его прекрасным огнеупорным материалом. Таким кирпичом выкладывают, например, мартеновские печи. Высокопористый кремнезём (так называемая инфузорная земля) используется как фильтрующий и теплоизоляционный материал.

При быстром охлаждении расплавленного кварца (кристаллического SiO_2) образуется кварцевое стекло. В отличие от обычного, оно обладает химической стойкостью и благодаря этому свойству применяется для изготовления лабораторной посуды. Кварц почти не расширяется при нагревании, поэтому, если раскалённое докрасна кварцевое стекло охладить под струёй холодной воды, оно не растрескается.

ГЕРМАНИЙ

Германий относится к числу элементов, которые сначала были предсказаны Д. И. Менделеевым и лишь затем открыты. Менделеев поместил элемент, названный им экасилицием, в подгруппу углерода.

В 1885 г. австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах (1858—1929), изучая состав нового минерала серебра, обнаружил, что в нём содержится



Кристалл искусственного кварца.



Сростки кристаллов карборунда.

состав которого наряду с кремнезёмом входили соединения кальция, алюминия и железа. Содержащаяся в кварцевом песке примесь оксида железа Fe_2O_3 придаёт стеклу жёлтую окраску. Однако если стекло варят при высокой температуре (1450 °С) в восстановительной среде, например в присутствии угля, то соединения железа(III) восстанавливаются до соединений железа(Н): $2Fe_2O_3=4FeO+O_2$ (при этом кислород связывается углеродом золы: $2C+O_2=2CO$), благодаря которым стекло приобретает красивый зеленоватый или голубоватый оттенок. В древности из стекла изготовляли не только посуду (чаши, кубки, кувшины, флакончики для благовоний), но и различные украшения — бусы, перстни, кольца.

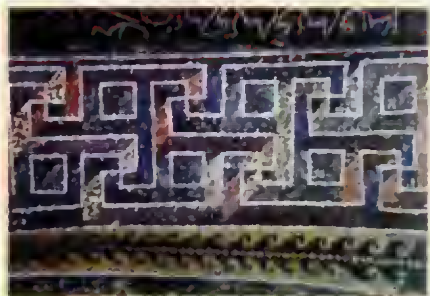
В Древнем Риме знали и листовое стекло: его использовали для остекления окон зданий. Римлянам же приписывают изобретение техники выдувания из стекла различных сосудов. В Средние века был разработан способ покрытия стеклянного сосуда тонкими нитями, выполненными из молочного (белого) стекла. Изделия стали украшать росписью, эмалью, гравировкой, филигранью.

Центром стеклоделия в Италии в течение многих столетий был остров Мурано — один из многочисленных островов Венецианской лагуны. Изделия из муранского стекла и по сей день высоко ценятся на мировом рынке.

Долгое время считалось, будто производство стекла на Руси началось лишь в XVII в., когда в Московском уезде был основан первый стекольный завод. Однако археологические раскопки, проведённые во многих древнерусских городах — Киеве, Чернигове, Рязани, свидетельствуют о том, что наши предки освоили выплавку стекла ещё в домонгольский период. Оно использовалось для создания мозаик из смальты — разноцветных стеклянных кубиков, закреплённых на известковой штукатурке. Расположенные под разными углами к поверхности, кусочки смальты мерцают, по-разному отражая падающий на них свет. Техника мозаики, а также и технология производства смальты пришли на Русь из Византии вместе с принятием христианства. На территории Киево-

Печерской лавры была раскопана целая мастерская по производству смальты. Стекло отливали в форме пластинок, а

затем аккуратно раскалывали его на кубики с размером ребра примерно 1 см. Химический анализ этих стёкол показал, что киевские ремесленники в совершенстве владели секретами стекловарения: введение в шихту различных соединений (свинца, олова, меди, железа, марганца) позволяло получать стёкла лимонно-жёлтого, телесного, красного, голубого, синего, фиолетового и чёрного цвета. Золотую смальту изготовляли, покрывая стеклянные плитки тончайшей золотой фольгой, а для её зашиты от повреждений сверху наплавляли дополнительный слой стекла.



Фрагмент мозаики мавзолея Галлы Плацидии в Равенне. Италия. Первая четверть V в.

около 7% какого-то неизвестного элемента. Вскоре немецкому учёному Клеменсу Александру Винклеру (1838—1904) удалось выделить его в виде простого вещества. Он назвал элемент германием (Germanium) в честь своей родины.

Германий встречается в виде примеси к полиметаллическим, никелевым, вольфрамовым рудам, а также в силикатах. В результате сложных и трудоёмких операций по обогащению руды и её концентрированию германий выделяют в виде оксида GeO_2, который восстанавливают водородом при 600 °С до простого вещества: $GeO_2+2H_2=Ge+2H_2O$.

Германий — твёрдое хрупкое вещество серебристого цвета с металлическим блеском ($t_{пл}$=938 °С), со структурой алмаза и свойствами полупроводника. В технике его используют как материал для диодов, транзисторов, фотоэлементов. На основе пластин из высокочистого германия изготовляют солнечные батареи — устройства, преобразующие световую энергию в электрическую.



Германий.

СУСАЛЬНОЕ ЗОЛОТО

Для золочения дешёвых деревянных и гипсовых изделий используют сусальное золото — сульфид олова(1V) SnS_2. Это соединение образуется в виде мягких блестящих золотистых чешуек при нагревании металлического олова с серой. При более высокой температуре (> 520 °С) сусальное золото темнеет — разлагается на SnS и серу.

ОЛОВО


Олово.

Олово наряду со свинцом, железом, золотом, ртутью, медью, серебром входит в число «семи металлов древности». Оно известно человечеству по крайней мере с середины III тысячелетия до н. э. Люди обнаружили, что добавка к меди 5—10% олова повышает её прочность и несколько снижает температуру плавления: чистая медь плавится при 1083 °С, а медь, содержащая 10 % олова, — при 1005 °С. В природе олово встречается в виде минерала касситерита (от *греч.* «касситерос» — «олово») SnO_2, месторождения которого довольно редки: в древности его добывали лишь в *Испании,* на Кавказе и в Китае. Как свидетельствует гомеровский эпос, олово ценилось ещё во времена Троянской войны. Плиний Старший в «Естественной истории» рассказывает, что «белый свинец» (так он называет олово) «...рождается в Луситании и в Каллекии (римских провинциях на Пиренейском полуострове. — *Прим. ред.),* на поверхности земли, песчаной и чёрного цвета... Горняки промывают эти пески и то, что оседает, плавят в печах...». При прокаливании смеси касси-терита с углём олово, благодаря низкой температуре плавления (232 °С), легко отделялось. Так получают его и в наши дни.

Олово использовали для производства *бронзы.* Позже, когда человечество освоило выплавку железа, для которой необходима более высокая температура — порядка 1400 °С, орудия из бронзы утратили своё значение.

Олово — мягкий серебристо-белый блестящий металл, пластичный и ковкий. Отлитая из олова палочка сгибается с характерным хрустом, вызванным трением друг о друга отдельных кристаллов. Интересно, что ниже 13,2 °С устойчива другая модификация — серое олово, которое имеет структуру алмаза. Переход белого олова в серое при низкой температуре часто происходит спонтанно, хотя для проведения его в лабораторных условиях требуется ввести небольшую затравку серого олова. Этот переход называют «оловянной чумой»: металл рассыпается в серый порошок, утрачивая металлические свойства. «Оловянная чума» послужила причиной гибели в 1912 г. английской экспедиции под руководством Роберта Скотта, направленной к Южному полюсу: керо-син путешественники хранили в сосудах, паянных оловом.

В ряду напряжений металлов олово расположено левее водорода. Оно реагирует с растворами кислот с образованием солей олова(II): $Sn+2HCl=SnCl_2+H_2\uparrow$. Эти соединения

*Бронзами называют сплавы меди с каким-либо другим элементом, за исключением цинка и никеля. Обычно в бронзе содержится около 10% олова(оловянная бронза). Древние добавляли олово в медь, чтобы придать ей **большую** прочность. В «пушечной бронзе» около 85% Cu, 5% Zn, 5% Sn и 5% Pb. Особые сорта бронз идут на отливку декоративной посуды, скульптуры, канделябров. «Колокольная бронза» содержит 78-80 % Cu и 20-22 % Sn. Её белый цвет и высокие акустические свойства обусловлены интерметаллидом $Cu_{.31}Sn_8$.

являются сильными восстановителями, что используется в лабораторной практике.

Около 60% всего производимого олова переводится в сплавы. Олово является компонентом бронзы, а также легкоплавких припоев — сплавов олова со свинцом. Мягкий припой, содержащий 65% олова, плавится при 181 °С. Можно создать и гораздо более легкоплавкие сплавы, содержащие олово

и свинец. Своеобразным рекордсменом является сплав Вуда, состоящий из свинца (25%), олова (12,5%), кадмия (12,5%) и висмута (50%). Он плавится уже в горячей воде, при температуре 69 °С. Для производства подшипников используют баббиты — сплавы на основе олова, содержащие около 10 % сурьмы и около 5% меди. Первый подобный сплав был создан в 1839 г. американским изобретателем Исааком Баббиттом. Плёнку из олова наносят на железо, чтобы предохранить его от ржавления. Такая обработка называется лужением. Для защиты от действия органических кислот, содержащихся в пищевых продуктах, жестяные банки для хранения консервов тоже покрывают слоем олова.

СВИНЕЦ

Свинцовые самородки крайне редко встречается в природе. Однако в виде соединения с серой — свинцового блеска, или галенита, PbS — свинец был известен уже древним мастерам. Красивые, блестящие кристаллы этого вещества, по-видимому, привлекли внимание людей. Если положить их в костёр, разведённый в неглубокой яме, на дно её вскоре стечёт расплавленный металл, ведь температура плавления свинца невысока — 327 °С. Так его получали уже в III тысячелетии до н. э. Интересно, что и в наши дни в основе промышленного производства свинца лежат те же химические реакции — прокаливание свинцового блеска на воздухе: $2PbS+3O_2=2PbO+2SO_2$ и восстановление оксида свинца углеродом: $PbO+C=Pb+CO$. Только древесный уголь заменён гораздо более дешёвым коксом.

В Средние века считали, что свинец, символом которого была планета Сатурн, может превратиться в золото: ведь свинец очень тяжёлый металл. Происхождение латинского названия элемента Plumbum до сих пор вызывает споры среди исследователей.

Свинец — тяжёлый и легкоплавкий металл синевато-серого цвета,

«МЕТОД НАУЧНОГО ТЫКА»

Поиск решения какой-либо проблемы, когда нет подходящей теории и приходится перебирать подряд все варианты, учёные в шутку называют «метолом научного тыка». Есть у него и более благозвучное название — «скрининг» (от англ. screen — «просеивание»).

История науки знает немало забавных случаев использования «метода тыка». Вот что, например, произошло в Великобритании во времена королевы Виктории (1837—1901 гг.). Тогда многие ирландцы по традиции носили тёплые фланелевые ночные рубашки. Поскольку жилища отапливались открытыми каминами, это часто приводило к несчастным случаям: на человеке, дремлющем у камина, вспыхивала ворсистая ткань. Положение было настолько серьёзным, что власти грозили запретить продажу фланели, если не найдётся способ сделать её огнеустойчивой.

Производители ткани обратились за помощью к учёным. Проблему решил известный английский химик Уильям Генри Перкин-старший (1838— 1907), который прославился получением одного из первых синтетических красителей — мовеина. Он предложил обрабатывать фланель неядовитым раствором хлорида олова. Когда Перкина спросили, как ему удалось прийти к столь необычному решению, он улыбнулся и сказал: «Это очень просто. Вы знаете, что у меня большая, хорошо оборудованная лаборатория со множеством реактивов, которые стоят на полках в алфавитном порядке. Я начал с „А" и нашёл то, что искал, когда дошёл до „S" ($SnCl_2$ по-английски — stannous chloride. — *Прим. ред.)*». Остаётся добавить, что если бы Перкин был немцем, ему пришлось бы перебрать все реактивы, так как по-немецки название хлорида олова (Zinnchlorid) начинается на последнюю букву алфавита.

КАК ДРЕВНИЕ ИСПОЛЬЗОВАЛИ СВИНЕЦ.

В Древнем Риме расплавленным свинцом заливали места стыков каменных блоков и труб водопровода (недаром в английском языке слово plumber — означает «водопроводчик»). Есть предположение, что именно поэтому многие историки отмечали частые отравления водой среди римлян.

Свинцовыми листами покрывали крыши зданий. Свинец шёл на изготовление печатей. Известны сосуды, отлитые из свинца. Плиний Старший в «Естественной истории» описывает и другие области применения этого металла: «В медицине свинец сам по себе применяется для стягивания рубцов, а

привязанные в области чресел и почек пластинки из него своей более холодной природой сдерживают вожделения... Нерон... накладывая на грудь такие пластинки, громко произносил мелодекламации, показав этот способ для усиления голоса».

* Жесть — тонкие стальные листы толщиной 0,08— 0,32 мм. Для предохранения жести от коррозии её покрывают оловом («белая жесть»). Из такой жести делают консервные банки.

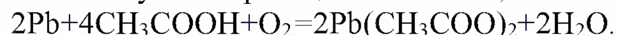
«ЗОЛОТОЙ ДОЖДЬ»

Античная легенда рассказывает, что на заточённую в башне красавицу Данаю Зевс снизошёл в виде золотого дождя.

«Золотой дождь» можно при желании создать самому. Для этого получим осадок иодида свинца, действуя на ацетат свинца (свинцовый сахар) иодидом калия: $Pb(CH_3COO)_2+2KI=PbI_2\downarrow+2CH_3COOK$. Образовавшийся осадок жёлтого цвета внесём в стакан с нагретой до кипения дистиллированной водой, в которую предварительно добавим несколько капель уксуса. Жёлтый осадок растворится с образованием бесцветного раствора. При постепенном охлаждении из этого раствора начнёт выделяться иодид свинца в виде блестящих золотистых чешуек — пойдёт «золотой дождь». Растворимость иодида свинца сильно зависит от температуры: при 0 °С она составляет 0,044 г в 100 г воды, а при 100 °С — 0,436 г.



плохо проводящий тепло и электричество. Он обладает удивительной мягкостью — его можно без особых усилий резать ножом. На воздухе свинец тускнеет, покрываясь тонкой плёнкой оксида PbO или основного карбоната $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. При комнатной температуре свинец инертен по отношению к соляной и серной кислотам, так как покрывается защитной плёнкой из нерастворимой соли, зато легко вступает в реакцию с азотной, а на воздухе — даже со слабой уксусной кислотой:



$2Pb+4CH_3COOH+O_2=2Pb(CH_3COO)_2+2H_2O$.

Образующийся в результате этой реакции ацетат свинца называют свинцовым сахаром за его сладкий вкус.

Однако убеждаться в этом самому не следует: все соединения свинца, в особенности растворимые в воде, крайне ядовиты. Сильное отравление наступает уже при попадании в организм 0,3 г соединений свинца. Тем не менее раствор свинцового сахара до сих пор применяют в медицине как наружное средство: свинцовые примочки накладывают на место ушиба.

О способности свинца реагировать с уксусом знали уже в древности: из ацетата свинца в Древнем Риме делали свинцовые белила — смесь основных карбонатов свинца. Эту краску можно также получить взаимодействием свинцового сахара с углекислым газом.

Сегодня около половины всего выплавляемого свинца используют в производстве аккумуляторов. Из свинца изготовляют оболочки кабелей, аппаратуру для химической промышленности, пули. Свинцовые экраны хорошо поглощают радиоактивное и рентгеновское излучения.



Свинец образует несколько оксидов. Низший оксид PbO существует в виде двух модификаций: жёлтой — свинцового глёта (слева) и оранжевой — массикота (справа). Оксид свинца(II, IV) Pb_3O_4 — свинцовый сурик (в центре, вверху) используется в качестве красного пигмента. Высший оксид свинца PbO_2 (в центре, внизу) является сильным окислителем. Так, он вытесняет хлор из соляной кислоты:

$$PbO_2+4HCl = PbCl_2+Cl_2+2H_2O$$

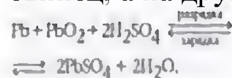
и воспламеняет сероводород:

$$PbO_2+H_2S+O_2=PbO+SO_2+H_2O.$$



Свинцовый блеск (галенит) PbS внешне похож на графит, только гораздо тяжелее.

*Свинцовый аккумулятор состоит из решётчатых свинцовых пластин, заполненных пастой из PbO и погружённых в 30-процентную H_2SO_4. При зарядке на одном из электродов (-) $PbSO_4$ превращается в свинец, а на другом (+) — в PbO_2. При разрядке протекает обратная реакция:



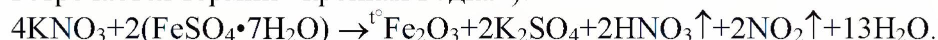
Свинцовый сурик Pb_3O_4 необходим в производстве красок и эмалей. Оксид свинца(IV) PbO_2, являющийся сильным окислителем, входит в состав

спичек. В качестве инициирующего взрывчатого вещества используют азид свинца $Pb(N_3)_2$ — соль азидоводородной кислоты HN_3.

ОТ УДОБРЕНИЙ ДО ЯДОВ.

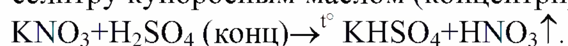
ЗНАКОМЫЙ
И НЕЗНАКОМЫЙ АЗОТ

Селитра — природные нитраты натрия и калия — была известна в Китае в первые века новой эры; её использовали для приготовления пороха и проведения фейерверков. Позже она упоминается в трудах европейских алхимиков (латинские названия — nitro или sal nitri). Нагревая селитру с железным купоросом — гептагидратом сульфата железа(П), — алхимики получали азотную кислоту, которая длительное время называлась по-латыни aqua fortis («крепкая вода»; в русских текстах обычно встречается термин «крепкая водка»):



$4KNO_3+2(FeSO_4{\cdot}7H_2O) \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3+2K_2SO_4+2HNO_3\uparrow+2NO_2\uparrow+13H_2O.$

Чистую азотную кислоту впервые получил немецкий химик Иоганн Рудольф Глаубер действуя на селитру купоросным маслом (концентрированной серной кислотой):



$KNO_3+H_2SO_4$ (конц)$\xrightarrow{t^\circ}$ $KHSO_4+HNO_3\uparrow$.

Он же обнаружил, что при взаимодействии азотной кислоты с поташом K_9CO_3 образуется чистая калийная селитра. Это открытие имело большое практическое значение, ведь раньше селитру, необходимую для производства пороха, ввозили в Европу из стран Востока, а также выделяли из соляного налёта на стенах конюшен или из селитряных ям, где она образовывалась под действием микроорганизмов как конечный продукт окисления азотсодержащих органических соединений.

При прокаливании смеси селитры $NaNO_3$, железного купороса $FeSO_4{\cdot}7H_2O$, алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$ и нашатыря NH_4Cl алхимикам удалось получить жидкость, растворявшую даже «царя металлов» — золото. Поэтому её и назвали aqua regia, что значит «царская вода» или «царская водка». Царская водка — жидкость жёлтого цвета, образующаяся при смешении трёх объёмов соляной и одного объёма азотной кислот. В царской водке без труда растворяется даже такой металл, как платина:



$3Pt+18HCl+4HNO_3=3H_2[PtCl_6]+4NO\uparrow+8H_2O.$

Высокая окислительная способность царской водки обусловлена протеканием обратимой реакции с образованием сильных окислителей — атомарного хлора и хлорида нитрозила $NOCl$.



$HNO_3+3HCl \leftrightarrow 2[Cl]+2H_2O+NOCl.$

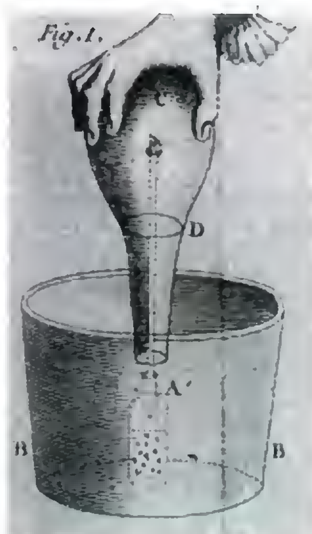
Последний и придаёт жидкости жёлтый или жёлто-оранжевый цвет.

Азот независимо друг от друга открыли в конце XVIII в. несколько учёных. Английский исследователь Генри Кавендиш получил «мефитический воздух» (так он назвал азот), многократно пропуская воздух над раскалённым углём (тем самым удалялся кислород), а потом через раствор щёлочи для поглощения образовавшегося углекислого газа CO_2.

Соотечественник Кавендиша Джозеф Пристли (1733—1804) описал образование газа, не поддерживающего горение и дыхание, — «флогистированного воздуха», — наблюдая за горением свечи в закрытом сосуде.



Получение азотной кислоты. Гравюра из книги Г. Агриколы «О горном деле и металлургии». Издание 1557 г. В круглое отверстие в верхней части печи В, имеющей вид стола, помешают глиняный сосуд со смесью купороса и селитры или квасцов и селитры. Сверху на сосуд надевают шлемовидную крышку Н с длинным носиком, который опушен в сосуд К, служащий приёмником кислоты.



Опыт Дж. Пристли по выделению азота из воздуха.



Жидкий азот.



Тройная связь в молекуле азота.

Наконец, ещё один английский учёный, Даниэль Резерфорд (1749— 1819), также получил азот из воздуха. В отличие от Кавендиша и Пристли, он сразу же, в 1772 г., опубликовал работу, где описал получение и свойства выделенного им «удушливого воздуха». Поэтому именно Резерфорд считается первооткрывателем азота. Данный пример очень поучителен для истории науки: приоритет в открытии принадлежит тому, кто быстрее опубликовал свои результаты.

В природе наибольшее количество азота находится в несвязанном виде в воздухе. Основной состав атмосферного воздуха определил А. Л. Лавуазье, по предложению которого новый элемент и назвали азотом. Название это составлено из греческого слова «зое»
(«жизнь») и приставки «а-» («не-») и означает «безжизненный», «не дающий жизнь». Латинское наименование азота — Nitrogenium — переводится как «образующий (рождающий) селитру». Редко встречаются содержащие азот минералы, например чилийская селитра $NaNO_3$, залежи которой тянутся вдоль побережья Чили и Перу на расстояние свыше 3600 км. В конце XIX в. добыча её составляла примерно 0,5 млн. тонн в год. Не случайно у предпринимателей и учёных возникали справедливые опасения в том, что скоро её запасы иссякнут. Это и подтолкнуло химиков к разработке технологий по связыванию азота воздуха.
Азот — газ без цвета, вкуса и запаха $t_{пл}$=-210 °С, $t_{кип}$=-196 °С), мало растворимый в воде (в 100 мл воды при 20 °С растворяется 1,54 мл азота). Свободный азот химически инертен из-за высокой прочности молекулы N_2, в которой атомы связаны тройной связью. Поэтому азот с трудом вступает в химические реакции, не поддерживает горение (горящая лучинка в нём гаснет) и дыхание.
Аммиак. Это вещество наделено «ароматом», который, однажды узнав, не забудешь никогда! Стоит только откупорить пузырёк с нашатырным спиртом, как волна резкого запаха распространится по комнате.
Нашатырный спирт — это 10-процентный водный раствор аммиака NH_3. При нормальных условиях аммиак — бесцветный газ, легко конденсирующийся в жидкость ($t_{пл}$=-78 °С, $t_{кип}$=-33 °С), очень хорошо растворимый в воде: при 20 °С в литре воды может быть растворено 702 л аммиака, а при 0 °С — 1176 л! Такая аномально высокая растворимость обусловлена образованием прочных водородных связей между молекулами воды и аммиака.
Раствор, содержащий аммиак, имеет щелочную реакцию среды, в чём легко убедиться, добавив в него фенолфталеин. Часть молекул NH_3, находящихся в растворе в виде гидратов, взаимодействует с молекулами воды:




Роза, замороженная в жидком азоте, становится «стеклянной» — настолько хрупкой, что от удара по столу рассыпается в порошок.

*В человеческом организме содержится в среднем 1,8 кг азота.
**В лаборатории обычно используют концентрированный 25-процентный раствор NH_3 (плотность 0,91 г/см^3).
***Слово «аммиак» происходит от древнего названия нашатыря NH_4Cl — sal ammoniac, который добывали в Ливии недалеко от святилища бога Амона.

МОЛЕКУЛА-ДОНОР

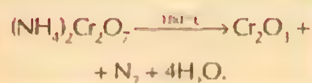
Особые химические свойства аммиака — донорные свойства — обусловлены наличием неподелённой электронной пары. Эту пару частица-донор использует при образовании ковалентной связи с частицей, имеющей вакантную орбиталь (акцептором). Так, NH_3 легко вступает в реакцию с

кислотами. Летучие кислоты (например, соляная или азотная), контактируя с аммиаком, дают густой белый дым, который состоит из мельчайших кристаллов аммонийной соли. Катион аммония NH_4^+ образуется по донорно-акиепторному
механизму при взаимодействии свободной электронной пары молекулы аммиака с вакантной s-орбиталыо иона водорода.
Аммоний является однозарядным катионом, сходным с катионами щелочных металлов (K^+). Соли аммония, как и соли щелочных металлов, хорошо растворимы. Отличительные особенности аммонийных солей — их способность разлагаться под действием щёлочи с выделением аммиака, а также их термическая неустойчивость. Если соль образована летучей кислотой (например, соляной), то при нагревании такая соль распадается на аммиак и пары кислоты,
которые, взаимодействуя между собой, вновь образуют на холодных стенках пробирки исходное соединение:



$$NH_4Cl \underset{\text{охлаждение}}{\overset{\text{нагрев}}{\rightleftarrows}} NH_3 + HCl$$

Если анион аммонийной соли проявляет окислительные свойства, то при нагревании вещество «окисляет само себя» — происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция:

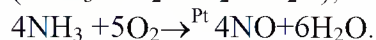


$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$



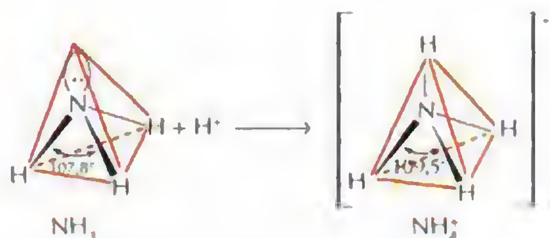
К насыпанному в фарфоровую чашечку дихромату аммония прикоснёмся стеклянной палочкой, раскалённой в пламени горелки. Реакция сопровождается выделением газа, мерцанием пламени и разбрасыванием образующейся зелёной пористой массы оксида хрома(III). Всё это напоминает кратер действующего вулкана. Проводя опыт, необходимо проявлять осторожность, так как мельчайшие частицы оксида хрома обладают канцерогенным действием, т. е. могут вызвать рак.

$NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$. При этом в растворе накапливается некоторое, относительно небольшое, количество гидроксид-ионов, которые и вызывают появление окраски индикатора. Если сравнивать концентрацию ОН-ионов в растворах аммиака и, например, гидроксида натрия, то нашатырный спирт, безусловно, проигрывает -он является слабым основанием.
Аммиак — сильный восстановитель. В кислороде он горит, окисляясь до свободного азота ($4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O$), а на платиновом катализаторе превращается в NO:



$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$.

В водном растворе аммиак легко восстанавливает бром до бромид-иона: $8NH_3+3Br_2=6NH_4Br+N_2$.
При взаимодействии сухого аммиака либо галогенидов аммония с хлором, бромом или иодом образуются неустойчивые галогениды азота NCl_3, NBr_3 и $NI_3 \cdot nNH_3$ Чёрный порошок йодистого азота взрывается от малейшего прикосновения.
И Образующийся при восстановлении иона аммония радикал NH_4 («металлический аммоний») неустойчив и распадается на NH_3 и H_2.



Молекула NH_3 имеет форму треугольной пирамиды, внутри которой расположен атом азота, а в четырёх вершинах — три атома водорода и одна электронная пара. Угол H—N—H в молекуле аммиака (107,8°) близок к тетраэдрическому (т. е. углу правильной треугольной пирамиды). Присоединяя ион водорода H^+, она превращается в катион аммония NH_4^+, имеющий форму правильного тетраэдра.

ЧЕМ ЗАПРАВЛЯЮТ РАКЕТЫ

Кроме аммиака известно ещё несколько соединений азота с водородом. Одно из них — гидразин N_2H_4 — представляет собой бесцветную жидкость с запахом аммиака ($t_{пл}$=2 °C, $t_{кип}$=114 °C). Молекула гидразина напоминает молекулу пероксида водорода, так как состоит из двух одинаковых фрагментов, соединённых одинарной связью элемент — элемент (в данном случае N—N). Как и аммиак, гидразин является сильным восстановителем, а также проявляет свойства основания: известны соли гидразония, например $[N_2H_5]^+Cl^-$. В отличие от аммиака, гидразин легко сгорает на воздухе с выделением большого количества тепла. На этом основано использование гидразина (а также его органических производных, в частности 1,1 -диметилгидразина — гептила $(CH_3)_2N—NH_2$) в качестве ракетного топлива. Так, топливом для лунного модуля «Аполлон-11» служила смесь равных масс N_2O_4 (окислитель) и 1,1-диметилгидразина (восстановитель).

А БЫЛ ЛИ ГИДРОКСИД?

Водный раствор аммиака считается слабым основанием, поскольку в нём гидроксид-ионы содержатся в небольшом количестве (по сравнению с водными растворами сильных оснований — гидроксида натрия или гидроксида калия, которые полностью распадаются на ионы). Раньше низкую концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах аммиака объясняли тем, что при взаимодействии аммиака с водой образуется гидроксид аммония NH_4OH, который и проявляет основные свойства:



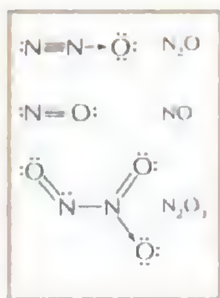
$NH_3 \bullet H_2O = [NH_4OH] \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$.

Но, как показали исследования, такого соединения не существует ни в водных растворах, ни в твёрдом виде. В водном растворе аммиак присутствует в основном в виде гидрата $NH_3 \bullet nH_2O$, в незначительной степени распавшегося на ионы. Однако при низких температурах аммиак образует твёрдый гидрат $NH_3 \bullet H_2O$ с $t_{пл}$=-79 °C (такого же состава, что и гипотетическое основание NH_4OH), в структуре которого, безусловно, не содержится никаких ионов.

В больших концентрациях (начиная с 50 мл/м^3) аммиак ядовит. Если брызги нашатырного спирта попадут в глаза, необходимо немедленно промыть их большим количеством воды.

ОКСИДЫ АЗОТА

Азот — один из немногих элементов, образующих большое число оксидов всех возможных степеней окисления — от +1 до +5, и каждый из них отличается своим особым «нравом». Оксид азота (I) N_2O, или «веселящий газ», — бесцветный газ ($t_{пл}$=-91 °C, $t_{кип}$=-89°C, обладающий лёгким наркотическим действием.



Образуется он при разложении нитрата аммония: $NH_4NO_3 \xrightarrow{250\,°C} N_2O\uparrow + 2H_2O$. Это соединение проявляет слабые окислительные свойства: тлеющая лучинка вспыхивает в нём, как в кислороде.

Оксид азота(II) NO, как и N_2O, не взаимодействует с щелочами и не образует никаких солей. NO представляет собой бесцветный газ ($t_{пл}$=-164 °C, $t_{кип}$=-152 °C), малорастворимый в воде. Его обычно получают, действуя на медь разбавленной азотной кислотой. На воздухе он легко окисляется до бурого оксида азота(IV) NO_2. При охлаждении молекулы NO_2 *димеризуются,* и газ конденсируется в жёлто-коричневую жидкость ($t_{кип}$=21 °C), состоящую из молекул N_2O_4. Димерные молекулы N_2O_4 присутствуют и в газообразном NO_2 вплоть до 140 °C; с повышением температуры их доля постепенно снижается.

При взаимодействии с водой или щёлочью оксид азота (IV) диспропорционирует:



$2N^{+4}O_2 + 2NaOH = NaN^{+3}O_2 + NaN^{+5}O_3 + H_2O$.

Оксид азота(III) N_2O_3 — красивая жидкость ярко-синего цвета ($t_{пл}$=



Превращение NO в NO_2. При снятии часового стекла NO начинает окисляться, превращаясь в бурый газ NO_2. Через несколько секунд весь цилиндр заполняется бурым газом.

=-101 °C, устойчива ниже -40 °C), образующаяся при взаимодействии равных объёмов NO и NO_2. Соединяясь с водой, N_2O_3 даёт слабую азотистую кислоту HNO_2, известную лишь в растворах, которые окрашены в голубой цвет.

Её соли, нитриты, применяют в производстве органических красителей, а также в пищевой промышленности, например при переработке мяса. Обработанное небольшим количеством нитрита натрия мясо



Раствор азотистой кислоты HNO_2. Азотистая кислота неустойчива, она разлагается на оксиды азота и воду: $2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$. Выделяющийся NO окисляется кислородом воздуха до NO_2.

надолго сохраняет свежий цвет. Нитрит взаимодействует с содержащимся в мышечной ткани белком миоглобином с образованием соединений кроваво-красного цвета. В больших количествах нитриты ядовиты. Смертельная для ребёнка доза нитрита натрия составляет всего 0,18 г.

Оксид азота(V) N_2O_5 — белое кристаллическое вещество, построенное из ионов NO^+_2 и NO_3^-. N_2O_5 — ангидрид азотной кислоты. Его крайне редко используют в лабораторной практике. Сама азотная кислота, напротив, незаменима в любой, самой скромной химической лаборатории.

СОЛЬ НЕСУЩЕСТВУЮЩЕЙ КИСЛОТЫ

В 30-х гг. XX в. химиками были получены ортонитраты — соли неизвестной в свободном виде ортоазотной кислоты H_3NO_4 (аналога ортофосфорной кислоты H_3PO_4). Ортонитрат натрия образуется при сплавлении в течение нескольких дней нитрата и оксида натрия:



$NaNO_3 + Na_2O \xrightarrow{300^\circ C} Na_3NO_4$.

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, но, в отличие от устойчивых ортофосфатов, легко разлагается на нитрат и гидроксид натрия в присутствии влаги воздуха.

ЦАРИЦА КИСЛОТ

Глядя на литровые банки с бесцветной, ничем не примечательной жидкостью, трудно представить, какая разрушительная сила таится за стеклянными стенками. Азотная кислота — настолько сильный окислитель, что некоторые органические вещества (в частности, скипидар) при соприкосновении с ней воспламеняются.

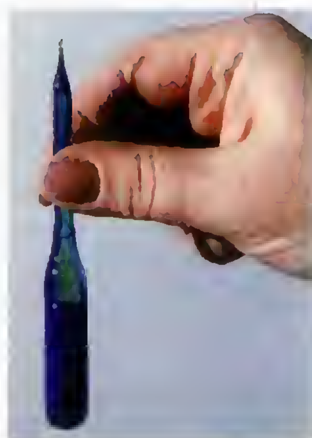
Безводная азотная кислота HNO_3 — бесцветная летучая жидкость ($t_{кип}$=83 °С; из-за летучести безводную кислоту называют «дымящей») с резким запахом. В лаборатории её получают по методу Глаубера — действием на селитру концентрированной серной кислоты. При нагревании азотная кислота переходит в пар, который конденсируется в приёмнике, охлаждаемом льдом.

Азотная кислота — сильная: в водном растворе она полностью распадается на ионы. На практике обычно пользуются 68-процентным раствором, называемым концентрированной азотной кислотой ($t_{кип}$ =121 °С).

Азотную кислоту используют для производства минеральных удобрений, медикаментов, взрывчатых веществ, в качестве окислителя в лабораторной практике. Промышленное производство кислоты

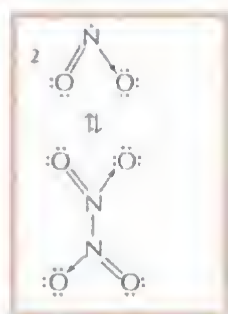
основано на каталитическом окислении аммиака до оксида азота(II), последующем его окислении кислородом до оксида азота (IV) и взаимодействии его с водой.

Соли азотной кислоты (нитраты) применяют в качестве азотных удобрений. Хотя смертельная доза нитра-



Ампула с N_2O_3.

Равновесие $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$.



тов для человека колеблется от 8 до 15 г, их суточное потребление не должно превышать 5 мг в расчёте на килограмм массы тела. Внесение в почву избыточных количеств азотных удобрений приводит к страшным последствиям. Весной, когда тает снег, нитраты из почвы попадают в источники питьевой воды — реки и озёра, — ведь все они прекрасно растворимы. Кроме того, нитраты могут накапливаться в корнеплодах и плодах некоторых овощных культур (моркови, свёкле, арбузах, дынях, картофеле и т. д.). Такими овощами можно серьёзно отравиться, так как в орга-

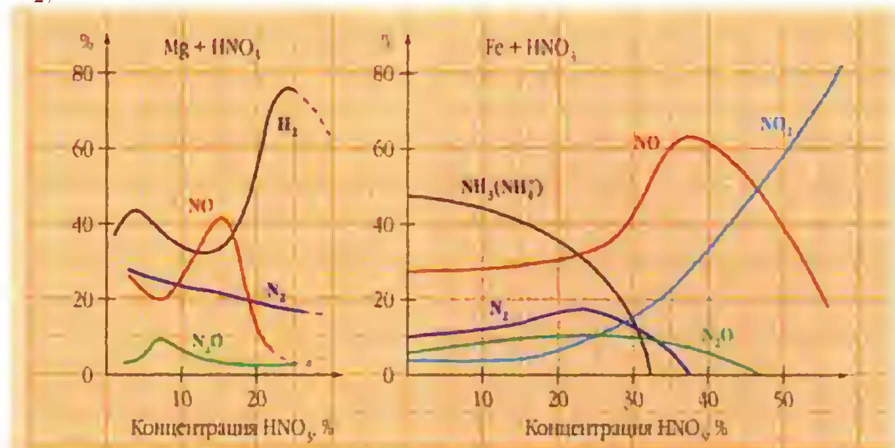
АЗОТНАЯ КИСЛОТА И МЕТАЛЛЫ

С азотной кислотой взаимодействуют практически все металлы разной химической активности (исключение составляют благородные металлы — платина, золото, рутений, родий, осмий и иридий). В отличие от других кислот, в реакциях HNO_3 с металлами водород, как правило, не выделяется. Продуктами восстановления HNO_3 являются оксиды азота в различных степенях окисления, свободный азот или ион аммония — в зависимости от активности металла. Состав этих продуктов определяется концентрацией кислоты (чем она выше, тем в меньшей степени протекает восстановление) и природой металла (чем активнее металл, тем полнее протекает восстановление кислоты). Следовательно, наиболее полного восстановления (до иона аммония) можно добиться, используя очень разбавленную, 1—3-процентную, азотную кислоту.

Некоторые металлы (железо, хром, алюминий) при комнатной температуре с концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют: они пассивируются, так как на их поверхности образуется

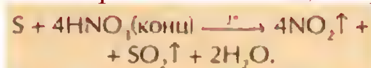
тонкая защитная плёнка соли. Даже барий, активно реагирующий с водой, может спокойно лежать на дне стакана с концентрированной азотной кислотой, поскольку покрывается коркой нитрата бария, практически нерастворимого в этой кислоте.

В некоторых случаях в ходе реакции выделяется и водород, причём можно подобрать условия, при которых он станет одним из главных продуктов восстановления. Так, например, смесь газов, образующаяся при взаимодействии 12,5-процентной азотной кислоты и марганца, на 86% состоит из H_2, на



Процентный состав газообразных продуктов реакции взаимодействия металла (магния, железа) с азотной кислотой разных концентраций.

13% — из NO и на 1% — из N_2O. Как показали российские исследователи, водород выделяется также при реакции азотной кислоты с магнием. Азотная кислота способна окислять и некоторые неметаллы, например уголь, серу, фосфор:



$$S + 4HNO_3(конц) \xrightarrow{t^\circ} 4NO_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$



Медь энергично взаимодействует с концентрированной азотной кислотой с образованием бурого газа NO_2: $Cu+4HNO_3$ (конц)$=Cu(NO_3)_2+2NO\uparrow+2H_2O$.

*На свету HNO_3 медленно разлагается: $4HNO_3=4NO_2+O_2+2H_2O$. Образующийся NO_2 окрашивает раствор в бурый цвет.

СЕЛИТРА И ПОТАШ

В старину для добычи селитры использовали солевые наросты, покрывавшие сырые стены каменных построек. В начале лета их соскребали, добавляли поташ и варили, а затем кристаллизовали. Из смеси нитратов аммония и кальция, содержащихся в этих наростах, образовывался нитрат калия — калийная селитра:



$$2NH_4NO_3+K_2CO3\xrightarrow{t^\circ}2KNO_3+2NH_3+CO_2+H_2O$$



$$Ca(NO_3)_2+K_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ}2KNO_3+CaCO_3.$$

Начиная с XV в. селитру стали получать из «селитряниц» — специальных ям, заполненных органическими отходами. Содержимое селитряниц, в которых образовывался нитрат аммония, подвергали варке с поташом.

Владимир Иванович Даль в «Толковом словаре живого великорусского языка» (1882 г.) даёт следующие толкования слов «селитра», «поташ» и связанных с ними понятий:

Поташ, щелочная соль, вывариваемая из древесной и травяной золы; углекислый потасий (кали), неочищенный; добывается из шадрика (чёрного, грязного поташа. — *Прим. ред.),* перекалкой. *Поташный завод,* или *поташня,* заведенье, где вываривается из золы и перекаливается поташ... *Поташник,* поташный мастер, заводчик или купец...

Селитра (Sal nitri), соль, из селитре(я)ной кислоты и поташу, азотнокислый калий; выщелачивается из тука, перегноя, в коем есть животные остатки... *Селитреные бурты,* высокие гряды, валы земляные, сложенные для образованья в них селитры... *Селитрород, -твор,* азот, одно из неразлагаемых начал животной природы... *Селитровать,* варить, выделывать селитру».

ПОРОХ

Дымный, или чёрный, порох представляет собой смесь калийной селитры (нитрата калия), серы и угля. Он воспламеняется при температуре около 300 °С. Порох может взрываться и от удара. В его состав входят окислитель (селитра) и восстановитель (уголь). Сера также является восстановителем, но главная её функция — связывать калий в прочное соединение. При горении пороха протекает реакция:

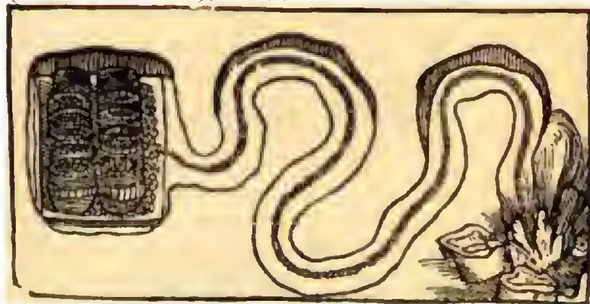


$$2KNO_3+3C+S=K_2S+N_2+3CO_2,$$

в результате которой выделяется большой объём газообразных веществ. С этим и связано использование пороха в военном деле: образующиеся при взрыве и расширяющиеся от тепла реакции газы выталкивают пулю из оружейного ствола. В образовании сульфида калия легко убедиться, понюхав ствол ружья. Он пахнет сероводородом — продуктом гидролиза сульфида калия.

Считается, что порох был изобретён в Китае в период династии Тан (618—907 гг.) или даже ещё раньше. Через арабов способ изготовления пороха стал известен грекам. В VII в. в Византии изобрели «греческий огонь» — горючую смесь, состоящую из смолы, нефти, селитры, серы и негашёной извести, которая воспламенялась и горела даже при попадании в воду. Ею выстреливали из специальных огнемётов, установленных на носу корабля. От трения о воздух и при попадании в цель смесь самовоспламенялась. В течение долгого времени секрет «греческого огня» знали только византийцы.

В Европе порох появился в XIII в., а распространение получил лишь со времён Столетней войны (1337-1453 гг.), когда стали использоваться пушки.



Бочки с порохом. Гравюра из книги В. Бирингуччо «Пиротехника». Издание 1556 г.



Пиротехнический состав для стрел и пращи. Гравюра из книги В. Бирингуччо «Пиротехника». Издание 1556 г.

низме нитраты восстанавливаются до ещё более ядовитых нитрозаминов $R_2N—N=O$.

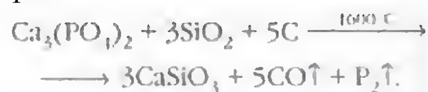
СВЕТОНОСЕЦ ФОСФОР

Следующий за азотом элемент пятой группы, фосфор, был открыт на несколько столетий раньше своего предшественника по подгруппе. По иронии судьбы фосфор открывали несколько раз, причём всякий раз получали его из... мочи. Есть упоминание о том, что арабский алхимик Альхильд Бехиль (XII в.) открыл фосфор при перегонке мочи в смеси с глиной, известью и углём. Однако достоверное открытие и описание свойств этого вещества принадлежит гамбургскому алхимику-любителю Хеннигу Бранду (около 1630—1730). В 1669 г. Бранд был занят поиском магической жидкости, с помощью которой можно превращать неблагородные металлы в золото. В одном из экспериментов он пытался получить её из большого количества мочи, предварительно собранной в солдатских казармах. При нагревании этой жидкости Бранду удалось выделить тяжёлое красное масло, которое перегонялось с образованием твёрдого остатка. Нагревая последний без доступа воздуха, он заметил образование белого дыма, оседавшего на стенках сосуда и ярко светившегося в темноте. Бранд и назвал полученное им вещество фосфором, что в переводе с греческого означает «светоносец».

Несколько лет «рецепт приготовления» фосфора хранился в строжайшей тайне и был известен лишь нескольким алхимикам. В 1680 г, это вещество независимо от Бранда выделил Р. Бойль.

В несколько модифицированном виде старинный метод получения фосфора использовали и в XVIII столетии: нагреванию подвергали смесь мочи с оксидом свинца, поваренной солью, поташом и углём. Лишь в 1774 г. К. В. Шееле разработал способ получения фосфора из рога и костей животных.

В наши дни фосфор производят в электрических печах, восстанавливая апатит углём в присутствии кремнезёма:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow{1600\ ^\circ C} 3CaSiO_3 + 5CO\uparrow + P_2\uparrow.$$

Пары фосфора при этой температуре почти полностью состоят из молекул P_2, которые при охлаждении конденсируются в молекулы P_4.

При конденсации паров образуется **белый (жёлтый) фосфор** ($t_{пл}$=44 °C, $t_{кип}$=257 °C), который состоит из молекул P_4, имеющих форму тетраэдра. Это очень реакционноспособное мягкое воскообразное вещество бледно-жёлтого цвета, растворимое

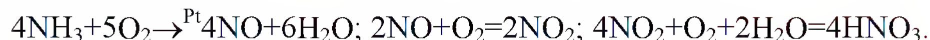


Белый и красный фосфор.

СПИЧКИ

Зажигательная поверхность спичечного коробка покрыта смесью красного фосфора и порошка стекла. В состав спичечной головки входят окислители (PbO_2, $KClO_3$, $BaCrO_4$) и восстановители (S, Sb_2S_3). При трении о зажигательную поверхность смесь, нанесённая на спичку, воспламеняется. Первые фосфорные спички — с головкой из белого фосфора — были созданы лишь в 1827 г. Такие спички загорались при трении о любую поверхность, что нередко приводило к пожарам. Кроме того, белый фосфор очень ядовит. Описаны случаи отравления фосфорными спичками как из-за неосторожного обращения, так и с целью самоубийства: для этого достаточно было съесть несколько спичечных головок. Вот почему на смену фосфорным спичкам пришли безопасные, которые верно служат нам и по сей день. Промышленное производство безопасных спичек началось в Швеции в 60-х гг. XIX в.

*Реакции, лежащие в основе производства азотной кислоты:



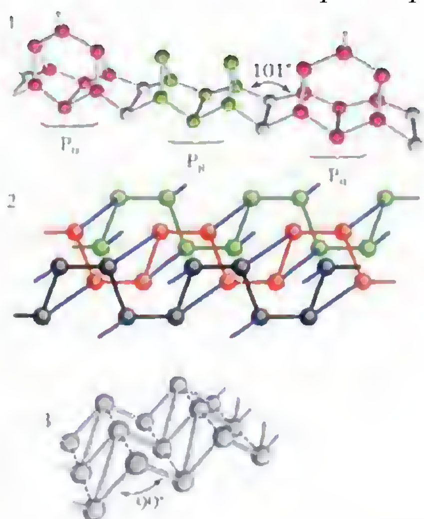
$4NH_3+5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO+6H_2O$; $2NO+O_2=2NO_2$; $4NO_2+O_2+2H_2O=4HNO_3$.

в сероуглероде и бензоле. На воздухе белый фосфор воспламеняется при 34 °С. Он обладает уникальной способностью светиться в темноте за счёт медленного окисления до низших оксидов. Именно белый фосфор и был в своё время выделен Брандом.

Если белый фосфор нагревать без доступа воздуха, он переходит в красный (впервые его получили лишь в 1847 г.). Название **красный фосфор** относится сразу к нескольким модификациям, различающимся по плотности и окраске: она колеблется от оранжевой до тёмно-красной и даже фиолетовой. Все разновидности красного фосфора нерастворимы в органических растворителях, по сравнению с белым фосфором они менее реакционноспособны (воспламеняются на воздухе при $t>200$ °С) и имеют полимерное строение: это тетраэдры P_4, связанные друг с другом в бесконечные цепи. Несколько отличен от них «фиолетовый фосфор», который состоит из группировок P_8 и P_9, уложенных в длинные трубчатые структуры с пятиугольным сечением.

При повышенном давлении белый фосфор переходит в **чёрный фосфор,** построенный из объёмных шестиугольников с атомами фосфора в вершинах, связанных друг с другом в слои. Впервые это превращение (при $t=200$ °С и $p=12\ 000$ атм) осуществил в 1934 г. американский физик Перси Уильямс Бриджмен (1882— 1961). Структура чёрного фосфора напоминает графит, с той лишь разницей, что слои, образованные атомами фосфора, не плоские, а «гофрированные». Чёрный

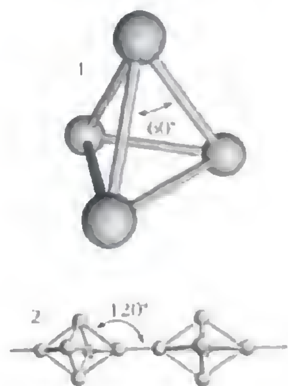
фосфор — это наименее активная модификация фосфора. При нагревании без доступа воздуха он, как и красный, переходит в пар, из которого конденсируется белый фосфор.
Белый фосфор очень ядовит: смертельная доза около 0,1 г (примерно такая же и у цианистого калия — 0,12 г). Из-за опасности самовоспламенения на воздухе его хранят под слоем воды. Красный и чёрный фосфор менее ядовиты, так как нелетучи и практически нерастворимы в воде.
Белый фосфор уже при комнатной температуре, а остальные модификации — при нагревании вступают в реакцию со многими простыми веществами: галогенами, кислородом, серой, некоторыми металлами.
Интересно протекает реакция белого фосфора с раствором щёлочи: $P_4+3NaOH+3H_2O=3NaH_2PO_2+PH_3\uparrow$. При этом образуется гипофосфит натрия — соль одноосновной фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 — и выделяется фосфин PH_3 — бесцветный газ с резким запахом, воспламеняющийся на воздухе. Фосфин проявляет донорные свойства в гораздо меньшей степени, чем аммиак его водные растворы имеют нейтральную



Строение фиолетового (1) и чёрного (2, 3 — разные проекции) фосфора.

ФОСФОР В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

В теле человека массой 70 кг содержится около 780 г фосфора. В виде фосфатов кальция фосфор присутствует в костях человека и животных. Входит он и в состав белков, фосфолипидов, нуклеиновых кислот; соединения фосфора участвуют в энергетическом обмене (аденозинтрифосфорная кислота, АТФ). Ежедневная потребность человеческого организма в фосфоре составляет 1,2 г. Основное его количество мы потребляем с молоком и хлебом (в 100 г хлеба содержится примерно 200 мг фосфора). Наиболее богаты фосфором рыба (180 мг в 100 г продукта), фасоль (540 мг на 100 г продукта), некоторые виды сыра (до 600 мг на 100 г продукта). Интересно, что для правильного питания необходимо соблюдать баланс между количеством потребляемого фосфора и кальция: оптимальное соотношение этих элементов в пище составляет 1,5:1. Избыток богатой фосфором пиши приводит к вымыванию кальция из костей, а при избытке кальция развивается мочекаменная болезнь.



Строение белого (1) и красного (2) фосфора.

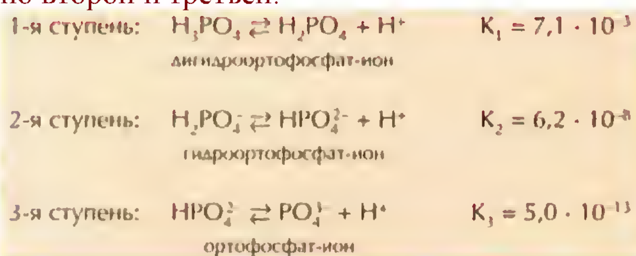
*На воздухе чёрный фосфор воспламеняется при температуре 400 "С.

БЕСКОНЕЧНАЯ МЕТАФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Оксид фосфора(IV) и фосфорную кислоту получил и исследовал немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф. Оксид фосфора (V) жадно поглощает воду, переходя в метафосфорную кислоту HPO_3, — на этом основано его использование в качестве осушителя. Известно несколько метафосфорных кислот с обшей формулой $(HPO_3)_x$, где x=4 (тетраметафосфорная кислота), 6 (гексаметафосфорная кислота) или бесконечности (полиметафосфорные кислоты). При кипячении раствора метафосфорных кислот связи между отдельными фосфор-кислородными тетраэдрами разрываются, и метафосфорная кислота переходит в ортофосфорную кислоту H_3PO_4. В растворе для фосфорных кислот (в противоположность азотной кислоте) проявление окислительных свойств не характерно.

РЕЦЕПТ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОРТОФОСФАТОВ

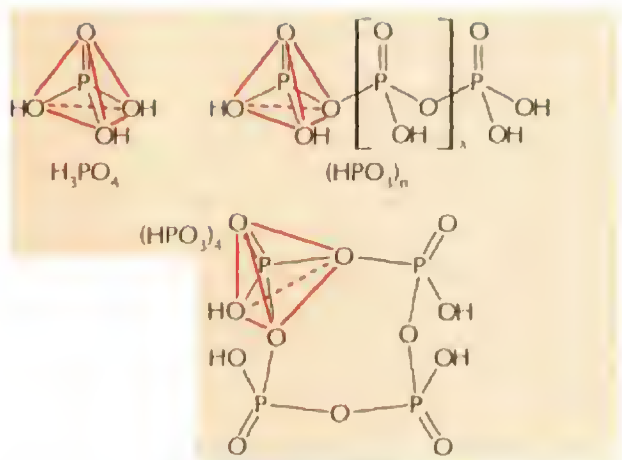
Ортофосфорная кислота является трёхосновной кислотой, средней силы по первой ступени и слабой по второй и третьей.



1-я ступень:	$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+$ дигидроортофосфат-ион	$K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$
2-я ступень:	$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$ гидроортофосфат-ион	$K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
3-я ступень:	$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+$ ортофосфат-ион	$K_3 = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$

Всем этим трём анионам (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$) соответствуют различные соли — кислые, средние или основные.

При смешении растворов хлорида кальция и ортофосфата натрия (среда сильнощелочная в результате гидролиза соли) образуется осадок основного фосфата кальция — минерал апатит:



***Строение ортофосфорной кислоты
и метафосфорных кислот.***



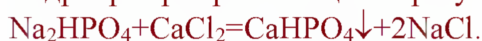
$5CaCl_2+3Na_3PO_4+NaOH=Ca_5(PO_4)_3(OH)\downarrow+10NaCl$.

Для осаждения средней соли (ортофосфата кальция) необходимо поддерживать в растворе слабощелочную среду:



$3CaCl_2+2Na_2HPO_4+2NH_3=Ca_3(PO_4)_2\downarrow+4NaCl+2NH_4Cl$.

Гидроортофосфат кальция образуется по обменной реакции с гидроортофосфатом натрия:



$Na_2HPO_4+CaCl_2=CaHPO_4\downarrow+2NaCl$.

Растворимый в воде дигидроортофосфат кальция может быть получен действием ортофосфорной кислоты на осадок гидроортофосфата кальция:

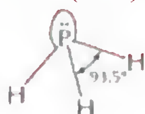


$CaHPO_4+H_3PO_4=Ca(H_2PO_4)_2$.

Кислые фосфаты кальция применяют в качестве фосфорных удобрений. Их получают, действуя на апатит серной кислотой:



$2Ca_5(PO_4)_3(OH)+7H_2SO_4=7CaSO_4\downarrow+3Ca(H_2PO_4)_2+2H_2O$.



***Строение фосфина** PH_3*

реакцию среды. При сжигании фосфора на воздухе образуется белый дым, состоящий из мельчайших частиц оксида фосфора(V) P_2O_5. Одна из модификаций этого соединения построена из молекул P_4O_{10}, в которых каждый атом фосфора окружён четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдров.

Около 80 % от всего производимого белого фосфора идёт на синтез чистой («термической») ортофосфорной кислоты. Она в свою очередь используется для получения полифосфатов натрия (их применяют для снижения жёсткости питьевой воды: эти вещества прочно связывают ионы кальция) и пищевых фосфатов. Оставшаяся часть белого фосфора расходуется на создание дымообразующих веществ, зажигательных смесей, а также переводится в красный фосфор. Красный фосфор находит применение в металлургии, производст-

ве полупроводниковых материалов и ламп накаливания, используется в спичечной промышленности.

МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

Мышьяк. Его природные соединения необычайно красивы. Это сульфиды — красный реальгар As_4S_4 (от *араб,* «рахдж аль гхар» — «пыль пещеры, рудника») и золотисто-жёлтый аурипигмент As_2S_3, которые упоминаются уже античными авторами. Алхимики считали, что мышьяк является составной частью всех металлов. Особое отношение к мышьяку в Средние века объясняется не

только тем, что многие его соединения ядовиты, но также и способностью этого элемента «превращать медь в серебро». Когда в расплавленную медь добавляют мышьяк, она приобретает белый цвет, становясь похожей на серебро. Выделение мышьяка в виде простого вещества традиционно связывают с именем теолога и алхимика XIII в. Альберта Великого. Русское название элемента — это, по-видимому, искажённое «мышиный яд», «мышь-яд». Латинское Arsenicum происходит от греческого наименования сернистых соединений мышьяка. «Арсеникон» по-гречески означает «сильный», «мужественный» — такую дань благоговения воздали древние исключительно ядовитым соединениям мышьяка.



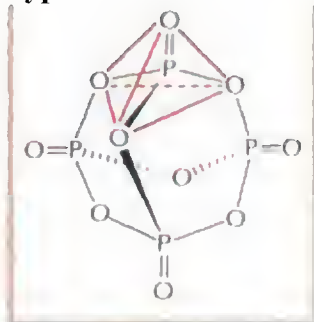
Название минерала «аурипигмент» As_2S_3 (лат. auripigmentum — «золотая краска»), равно как и русское его наименование — «жёлтый мышьяк», подчёркивает необыкновенно красивую золотисто-жёлтую окраску. Однако сам минерал едва ли спутаешь с золотом. Это ковалентное соединение со слоистой структурой, и, следовательно, его легко растереть в порошок. Псковские иконописцы часто заменяли золото на иконах аурипигментом.

Как и фосфор, мышьяк существует в виде нескольких аллотропных модификаций, из которых наиболее устойчив серый мышьяк — твёрдое вещество серого цвета с металлическим блеском ($t_{пл}$=816 °С при p=38,6 атм), построенное наподобие чёрного фосфора.

Когда мышьяк сгорает на воздухе, образуется оксид As_2O_3, известный ещё алхимикам под названием «белый мышьяк». Это ангидрид слабой мышьяковистой кислоты H_3AsO_3. Её медная соль (арсенит меди) очень долго использовалась как зелёная краска — зелень Шееле $CuHAsO_3$. В старину белый мышьяк был весьма «популярным» ядом, смертельная доза его для человека составляет 20 — 300 мг. Например, галицкий князь Дмитрий Шемяка, по приказу которого в 1446 г. ослепили великого князя московского Василия II, был отравлен именно соединениями мышьяка. Это доказано химическими методами при изучении останков князя в 80-х гг. XX столетия. Несмотря на ядовитость, белый мышьяк до сих пор применяют в стоматологии. При окислении мышьяка или As_2O_3 крепкой азотной кислотой образуется мышьяковая кислота H_3AsO_4, по свойствам близкая к ортофосфорной кислоте.

Некоторые соединения мышьяка находят широкое применение в электронике. Так, германий при введении в него небольшого количества мышьяка становится полупроводником n-типа (с электронной проводимостью). Среди полупроводниковых материалов большое распространение получил арсенид галлия GaAs, изоэлектронный германию (т. е. содержащий такое же количество электронов). Данное вещество образуется, когда галлий сплавляют с мышьяком при высоком давлении. На основе арсенида галлия выполняются многие элементы микросхем, фотодиодов, транзисторов, солнечных батарей.

Сурьма имеет много имён. Русское «сурьма» происходит от тюркского



Строение молекулы P_4O_{10}.



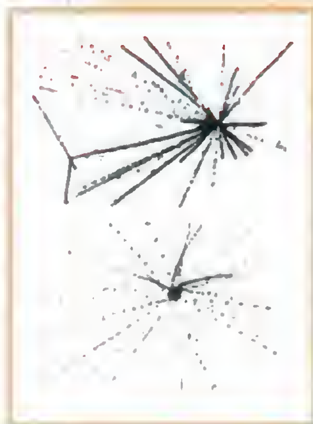
Добыча аурипигмента. Миниатюра из «Книги о простейших лечебных средствах» Платтеария Маттеуса. Франция. Середина XV в.

229

СЛЕДЫ НЕВИДАННЫХ ЧАСТИЦ

Чтобы зафиксировать ядерные реакции, рождение и гибель элементарных частиц, используют сложные физические приборы, позволяющие увидеть это в особой среде, например в переохлаждённых парах воды или спирта. Пролетающая частица вызывает вдоль своего пути конденсацию охлаждённых паров в виде крошечных капелек тумана. В электрическом или магнитном поле следы заряженных частиц — треки — искривляются. Их можно сфотографировать. Один из таких снимков был сделан в 1952 г. Очень похожая «фотография» была получена в домашних условиях школьником из Красноярска Александром Сироткиным. Вот что рассказал юный химик:

«Фотографию „деления ядра" я сделал дома, без всяких приборов. И каждый желающий может повторить мой опыт. Нужны только порошок сурьмы да пара листов бумаги. Порошок можно приготовить из куска сурьмы, измельчив его в ступке или же разбив молотком, — ведь это вещество хрупкое. В клочок газетной бумаги размером примерно 1,5x2 см надо завернуть немного порошка и туго закрутить наподобие кулька. На пол положите лист белой бумаги. Взяв кулёк пинцетом за свободный конец, поднесите зажжённую спичку к тому месту, где находится сурьма, и не убирайте, пока она не расплавится и не начнёт окисляться, выделяя белый дым. Всё это проделывайте над чистым листом белой бумаги, на который раскалённая сурьма и должна упасть, разбегаясь огненными шариками. При этом на листе останутся следы, похожие на треки заряженных частиц. Огненные шарики сурьмы, скользящие по бумаге на газовой подушке, просто-напросто обугливают её. И пол при этом не портится — следы от горящей сурьмы легко стираются тряпкой. И всё же, конечно, лучше его не пачкать, подложив под лист бумаги фанерку или картон».



слова, означающего «грим», «мазь», «притирание». Блестящий чёрный порошок сурьмяного блеска — сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3 — уже во II тысячелетии до н. э. служил для подкрашивания ресниц. Латинское название сурьмы (Stibium) впервые встречается у Плиния Старшего.

Сурьма — хрупкое тугоплавкое серебристо-белое вещество с металлическим блеском ($t_{пл}$=631 °C, $t_{кип}$=1635 °C), проводящее электрический ток. При нагревании на воздухе сурьма загорается, образуя оксид Sb_2O_3. Если внести порошок сурьмы в хлор, он воспламеняется с образованием дыма, состоящего из мельчайших кристаллов хлорида сурьмы(III) $SbCl_3$.

Оксид Sb_2O_3 является амфотерным, т. е. реагирует и с щелочами, и



Добыча сурьмы. Миниатюра из «Книги о простейших лечебных средствах» Платтеария Маттеуса. Франция. Середина XV в.



FRATRIS BASILII VA-

Hermetischen Philosophy beliebnis tra-
gen / Zu gut publiciret / vnd an
Tag geben / Durch

Mit einer Vorrede/

& Chirurgiae Professoris in der
Universitet Leipzig.

16 04

Cum Gratia & Privilegijs,

In verlegung Jacob Apels.

Титульный лист книги Василия Валентина «Триумфальная колесница антимония». Издание 1604 г.

СПЛАВЫ-ОДНОФАМИЛЬЦЫ

Пожалуй, самое известное применение висмута — легкоплавкие сплавы на его основе. Чаше других используют сплав Вуда, содержащий 50 % висмута, 25 % свинца и по 12,5 % олова и кадмия. Плавится он уже при 69 °С, хотя каждый из исходных металлов имеет значительно более высокую температуру плавления (Bi — 271 °С, Pb — 327 °С, Sn — 232 °С, Cd — 321 °С). Подобные сплавы применяют в качестве легкоплавких припоев, предохранителей в электрической аппаратуре.

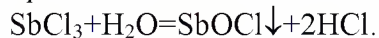
Все знают, как трудно свернуть в кольцо или спираль металлическую трубочку с тонкими стенками, не сплющив её. Если же предварительно залить в слегка разогретую трубочку сплав Вуда, то после застывания ей можно без труда придать нужную форму. А затем,
снова разогрев, вылить легкоплавкий состав.

Рассказывают о шутнике, который изготовлял из сплава Вуда чайные ложки. В руках ничего не подозревающих простаков они неожиданно стекали на дно стакана с горячим чаем.

Во многих справочниках и даже энциклопедиях английского инженера Б. Вуда, в 1860 г. запатентовавшего свой сплав, путают с его более известным однофамильцем американским физиком Робертом Уильямсом Вудом, который родился лишь в 1868 г. А ещё один изобретатель легкоплавкого состава (52% висмута, 32% свинца и 16% олова, $t_{пл}$=96 °С) звался Исааком Ньютоном. О своём сплаве он сообщил в 1782 г.; автор же закона всемирного тяготения жил намного раньше (1643— 1727). ещё один легкоплавкий ($t_{пл}$=71 °С) сплав предложил английский
врач, химик, математик и поэт Фредерик Гутри (1833—1866). Он же впервые употребил термин эвтектика (от *греч.* «эутектос» — «легко плавящийся») к смеси из двух или нескольких веществ, подобранных в таком соотношении, чтобы обеспечить минимальную температуру плавления. Её стали называть эвтектической.

Образование эвтектики особенно эффектно, когда температура её плавления ниже комнатной. Так, если хорошо перемешать 8,6 г твёрдого органического вещества бензофенона $(C_6H_5)_2CO$, плавящегося при 48 °С, с 11,4 г также твёрдого аптечного препарата салола (фенилового эфира салициловой кислоты; $t_{пл}$=42 °С), то получится жидкая смесь, так как для неё эвтектическая температура равна 13,9 °С. Полное взаимное «растворение» двух твёрдых веществ выглядит как настоящий фокус.

с кислотами. Соли сурьмы(Ш) легко гидролизуются в водных растворах с образованием оксосолей — производных катиона антимонила SbO^+:


$SbCl_3+H_2O=SbOCl\downarrow+2HCl$.

Соль калия, антимонила и винной кислоты $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (под названием «рвотный камень») долгое время использовали в медицине.

Высший оксид сурьмы проявляет свойства кислотных оксидов: влажный Sb_2O_5 окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет. При этом в растворе в незначительной концентрации образуется слабая неустойчивая сурьмяная кислота $H[Sb(OH)_6]$, известная главным образом по малорастворимым в воде солям — антимонатам щелочных металлов, например $Na[Sb(OH)_6]$.

Химией соединений сурьмы активно занимались алхимики. Впервые сурьму и способ её получения из сурьмяного блеска, а также некоторые её соли ($SbCl_3$ и др.) описал немецкий алхимик Василий Валентин (XV—XVI вв.).

Висмут тоже упоминается в трудах европейских алхимиков, хотя вплоть



Получение висмута. Гравюра из «Энциклопедии» Д. Дидро. XVIII в. Перерисовка из нескольких более ранних источников — трудов Г. Агриколы и других авторов XVI в. Показаны три способа извлечения металла из руды. Во всех случаях расплавленный металл скапливается в специальных углублениях в земле.

231



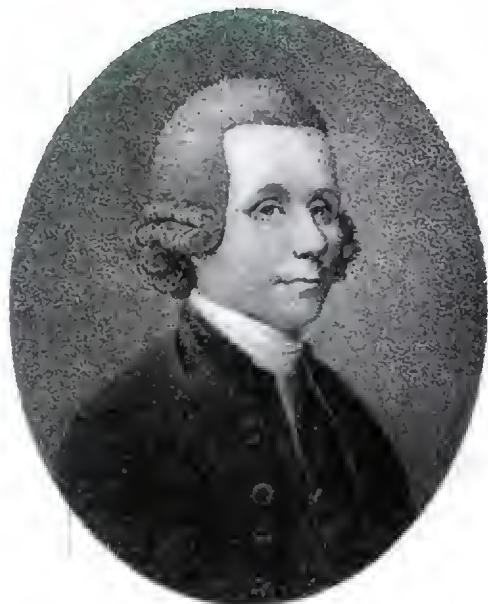
Сростки кристаллов висмута.

до XVIII в. его, как и сурьму, часто путали со свинцом. Происхождение слова «висмут» недостаточно ясно. По одной из гипотез, оно образовано от искажённых немецких слов wis и mat (weiβe Masse), что переводится как «белая масса».

Висмут — блестящий хрупкий тугоплавкий металл ($t_{пл}$ =271 °С, $t_{кип}$=1560 °С). Оксид Bi_2O_3 проявляет свойства основного оксида, а вот оксид висмута(V) Bi_2O_5 является уже кислотным оксидом. Его соли, *висмутаты* (например, $NaBiO_3$), — сильные окислители.

Оксид висмута(Ш) используют в производстве эмалей и керамических красок. Соли висмута (нитрат висмутила $BiONO_3 \cdot H_2O$) находят применение в медицине в качестве вяжущих средств.

ПОДГРУППА ЭЛЕМЕНТА ЖИЗНИ. O, S, Se, Te, Po



Джозеф Пристли.

КИСЛОРОД

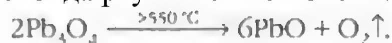
Древние философы относили воздух к числу важнейших стихий, из которых построен мир. Леонардо да Винчи (1452—1519), изучая процессы горения, отмечал, что воздух состоит из различных «частей» (веществ), но только одна из них расходуется при горении. Подобную мысль высказывали и другие учёные XVI—XVIII вв. Однако кислород открыли лишь в 70-х гг. XVIII столетия независимо друг от друга английский химик Джозеф Пристли и его шведский коллега Карл Шееле.

Шееле в 1771 —1773 гг. получал «огненный воздух», как он назвал кислород, при прокаливании различных солей, например калийной селитры, при 400—500 °С: $2KNO_3=2KNO_2+O_2\uparrow$. Учёный впервые описал свойства данного газа. Однако его «Химический трактат о воздухе и огне» увидел свет лишь в 1777 г., а Пристли опубликовал результаты своих опытов раньше — в 1774 г.



Приборы Дж. Пристли.

Пристли выделял кислород (который он именовал «дефлогистированным воздухом»), нагревая оксид ртути: $2HgO=2Hg+O_2\uparrow$. Для этого в кристаллизатор, наполненный ртутью, он помещал перевёрнутый вверх дном стеклянный цилиндр с оксидом ртути. Фокусируя с помощью большой линзы солнечные лучи на верхнюю часть цилиндра, учёный наблюдал, как образующаяся ртуть стекала в кристаллизатор, а цилиндр наполнялся бесцветным газом. Позднее Пристли обнаружил, что вместо оксида ртути можно использовать и сурик



$$2Pb_3O_4 \xrightarrow{>550\,^\circ C} 6PbO + O_2\uparrow.$$

В атмосфере газа, полученного Пристли и Шееле, свеча горела интен-

*Элементы подгруппы кислорода иногда называют халькогенами, что означает «рождающие руды». Руды многих металлов представляют собой оксиды или сульфиды.

сивнее, чем на воздухе, а тлеющая лучинка вспыхивала ярким пламенем. Лавуазье включил новый элемент в список простых веществ (простых тел) и дал ему название Oxygenium (от *греч.* «оксис» — «кислый» и «геннао» — «рождаю») — «рождающий кислоты», поскольку считал, что свойства кислот обусловлены присутствием в них атомов кислорода. Открытие кислорода позволило правильно описать процессы горения различных веществ.

Кислород широко распространён в природе. В свободном виде он содержится в воздухе (21% по объёму), в составе различных соединений (оксидов, солей) — в земной коре (47%). Пожалуй, самым известным его соединением является вода. Многие органические вещества (спирты, кислоты, жиры, белки, углеводы) также содержат кислород. Подсчитано, что в организме человека массой 70 кг 43 кг приходится на атомы кислорода. Взрослый человек за сутки потребляет в среднем 100 л кислорода.

Кислород — бесцветный (в толстом слое голубой) газ без вкуса и запаха, он немного тяжелее воздуха, малорастворим в воде: при 0 °С в 100 мл воды растворяется всего 4,9 мл кислорода, при 20 °С — 3,1 мл. При охлаждении до -183 °С кислород превращается в



Жидкий кислород.

подвижную жидкость голубого цвета, а при -219 °С замерзает.

Кислород — один из самых активных элементов-неметаллов. Напрямую он не взаимодействует лишь с благородными газами, галогенами (кроме фтора), серебром, золотом, некоторыми платиновыми металлами. Низшие оксиды, такие, как MnO, CO, NO, реагируют с кислородом с образованием оксидов Mn_3O_4, CO_2, NO_2. Многие органические вещества (за исключением отдельных галогенопроизводных, например хлороформа $CHCl_3$) сгорают в атмосфере кислорода. Дерево, шерсть, сено, навоз при хранении на воздухе подвергаются гниению — медленному окислению, часто посредством микроорганизмов. При гниении, как и при горении, выделяется тепло.

В промышленности кислород получают перегонкой сжиженного воздуха, который охлаждают примерно до -200 °С, а затем постепенно повышают температуру. При -196°С начинает испаряться азот, а жидкий воздух обогащается кислородом. Раньше кислород выделяли из воздуха при помощи оксида *бария* — вещества, способного обратимо присоединять кислород. В лабораториях небольшие количества кислорода получают из бертолетовой соли $KClO_3$, пероксида водорода или перманганата калия, который разлагается по реакции



$2KMnO_4 \xrightarrow{230°C} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$.

Воздух и чистый кислород широко применяются в промышленности: для получения искусственного жидкого топлива, смазочных масел, азотной и серной кислот, в металлургии — для обжига руд и для

окисления примесей в расплавленном металле. В процессах сварки и резки металлов, плавления тугоплавких веществ (например, кварца) используют высокую (до 3000 °С) температуру горения ацетилена в кислороде. Жидкий кислород служит окислителем ракетного топлива. При некоторых заболеваниях врачи рекомендуют больным дышать воздухом, обогащённым кислородом.



Горение — одно из первых химических превращений, которые наблюдал человек.

Всякая быстро совершающаяся реакция называется горением, если она сопровождается столь большим отделением тепла, что происходит накаливание. Так, многие металлы горят в хлоре, окись натрия или бария горит в углекислом газе, порох горит от искры и т. п. Очень многие тела горят в кислороде, а от его присутствия и в воздухе. Для начала горения необходимо обыкновенно накалить горючее вещество или только некоторую часть его (до температуры самовоспламенения или поджечь его. — *Прим. ред.).* Для продолжения горения нет нужды в новом накаливании, потому что при самом горении отделяется такое количество тепла, которое достаточно для надлежащего накаливания дальнейших частей горючего вещества.

Д. И. Менделеев. «Основы химии»

*Температура самовоспламенения на воздухе, "С:

Ацетон	465
Бензин	350
Древесина	около 400
Этиловый спирт	404
Диэтиловый эфир	164

«РАЗЛИЧНЫЕ МЕЖДУ АНТИФЛОГИСТИКАМИ И УПРЯМЫМИ ФЛОГИСТИКАМИ УЧЁНЫЕ СПОРЫ»

После опытов А. Л. Лавуазье, проведённых в 1774—1777 гг. и положивших начало опровержению теории флогистона, идеи учёного широко распространились в Европе. Экспериментальной проверкой этих идей занимались не только химики, но и физики. Одним из них был академик Петербургской академии наук Василий Владимирович Петров. Самые знаменитые его эксперименты связаны с построенной в 1802 г. гигантской батареей из 4200 гальванических элементов (см. дополнительный очерк «Огромная наипаче батарея»). Гораздо менее известны химические опыты Петрова. В 1797 г. он обратил внимание на факт, на первый взгляд противоречащий кислородной теории Лавуазье. Некоторые вещества могли гореть не только на воздухе, но и в безвоздушной среде. Это были порох, гремучее золото и гремучее серебро — соли гремучей кислоты HCNO. Сжигая подобные вещества в вакууме с помощью сфокусированного солнечного света, учёный сделал вывод, что в данном случае горение происходит за счёт кислорода, или, как он писал, «кислотворного вещества», входящего в состав указанных соединений.

Труд Петрова «Собрание физико-химических новых опытов и наблюдений» был опубликован в 1801 г. Текст его выдержан в лучших традициях учёных трактатов. Автору присущи постоянные сомнения в правильности сделанных выводов и стремление разрешить эти сомнения на основе беспристраст-

ных экспериментов. Он многократно повторяет одни и те же опыты, чтобы избежать случайных помех, не считает возможным замалчивать «неудобные» результаты опытов и обязательно использует все имеющиеся экспериментальные данные.

«Когда я читал Физикохимические бессмертного Лавуазье сочинения... — пишет Петров, — я иногда был побуждён к принятию антифлогистического учения, а иногда, оставаясь ещё в сомнениях об оном, с возможным вниманием и беспристрастием размышлял, должно ли, или не должно смело последовать оному...

Но когда, при встречавшихся побудительных причинах, я занимался дальнейшими о различных предметах антифлогистической системы размышлениями, то оныя постепенно доводили меня до многих таких парадоксов, что и самым просвещённым из новейших Физиков не приходило ещё на мысль произвести с возможною точностию некоторых весьма важных опытов, следствия коих могли бы или служить твердейшею подпорою новому сему учению, или побудили бы беспристрастных любителей опытной Физики поправить оное... а чрез сие самое скорее прекратились бы или гораздо уменьшились бы различные между Антифлогистиками и упрямыми Флогистиками учёные споры...

Хотя нет в том никакого сомнения, что присутствие атмосферного воздуха необходимо нужно для простого или обыкновенного горения (Combustio vulgaris) всех естественных тел... однако искусственное или философически производимое горение (Combustio artificialis, philosophica) различных искусственных и естественных многосложных... тел, прозябаемого (растительного. — *Прим. ред.)* и животного царств, может совершаться даже в самом Торрицеллиевом безвоздушном месте (вакууме. — *Прим. ред.)*...

Для нового доказательства настоящего в безвоздушном месте горения, производимого солнечными лучами во всех таких случаях, когда оказываются явные

СЕРА

Сера принадлежит к числу веществ, известных человечеству испокон веков. Ещё древние греки и римляне нашли ей разнообразное практическое применение. Куски самородной серы использовались для совершения обряда изгнания злых духов. Так, по легенде, Одиссей, возвратившись в родной дом после долгих странствий, первым делом велел окурить его серой. Много упоминаний об этом веществе встречается в Библии.

В Средние века сера занимала важное место в арсенале алхимиков. Как они считали, все металлы состоят из ртути и серы: чем меньше серы, тем благороднее металл. Практический интерес к этому веществу в Европе возрос в XIII—XIV вв., после появления пороха и огнестрельного оружия.



Добыча серы. Гравюра из книги Г. Агриколы «О горном деле и металлургии». Издание 1557 г. Руду, содержащую серу, нагревают в широких глиняных горшках А с длинными клювообразными носиками, опущенными в специальные отверстия в приёмнике В, закрытом крышкой С. Расплавленную серу черпают из приёмника ковшами и разливают в формы.

вспышки тех же горючих порошков, делал я над оными многие опыты... а именно: на тонкий с ямкою посредине кружок, сделанный из хорошо обгоревшего и сухого древесного угля, насыпал я... горючих сухих порошков, вокруг которых, на расстоянии двух дюймов, раскладывал прикасавшиеся почти один к другому куски древесного мягкого трута и чистой хлопчатой бумаги, покрывал оные колоколом, вытягивал из него воздух и разгорячал порошки до вспышки помощию зажигательного стекла... По отнятии колокола от плоскости насоса, находил я как трут, так и другие тела больше или меньше обгорелыми в различных местах под видом чёрных и такой величины пятен, какими они отнюдь не могут соделаться от простого к ним прикосновения вспыхнувших зёрен пороха или мельчайших частиц которого-либо из двух гремящих порошков...
И сии только суть достопримечательнейшие опыты, которые открывают нам такую истину, что некоторые тела, а наипаче искусственные произведения действительно могут гореть в безвоздушном месте. Но сии же самые опыты представляют нам ещё новый парадокс: почему... Флогистики не употребили оных... против Антифлогистиков при каких-либо прениях? Но почему также умалчивали о сих опытах и сами Антифлогистики, а особливо начальник их покойный г. Лавуазье? Не можно думать, чтоб таковые опыты были неизвестны как первым, так и последним. Не боялись ли Антифлогистики напоминать об оных с намерением, дабы... не произошли отсюда новые распри и сомнения об их умозрении, относящемся по крайней мере к изъяснению причины горения тел? Но, по моему рассуждению, ни одним из описанных доселе опытов не опровергается антифлогистическое умозрение о сем весьма важном явлении...
Истинного... горения... весьма очевидным доказательством всегда были следующие явления: 1. Густой дым, которым иногда в несколько секунд наполнялся весь колокол. 2. При охладевании разнородных частиц, составляющих дым, и возобновлении прозрачности колокола, всякому явственно можно было видеть сквозь него, что тела, подверженные испытанию, во многих местах превратились в настоящий уголь... 5. Когда... повторял я несколько раз сожигание тех же самых тел, то на внутренней поверхности стекла собиралось иногда столь великое количество водяных капелек, что оныя стекали даже на самую плоскость насоса...
Из множайших опытов, которые производили наипаче Антифлогистики... ныне известно, что в составление всех без изъятия растений... входят водотворное, кислотворное и угольное вещества, без которых они не могут и существовать... что если температура... произведена будет несколько выше температуры кипящей воды, то кислотворное и водотворное вещества вместе соединяются и составляют воду... Итак, если предложенное изъяснение... почитается за основательное в антифлогистической системе... то сие же самое изъяснение, по моему рассуждению, не меньше основательным должно признаваемо быть и в отношении к причине горения различных многосложных прозябаемых и животных тел в безвоздушном месте, а дерев под водою: затем что и здесь, посредством... солнечных лучей, собираемых в фокусе зажигательными стёклами... можно доводить испытываемые тела до столь высокой температуры, что от действия ея должно разрушаться естественное равновесие составных их частей; а из нового их соединения рождаются уже и новые тела или произведения, подобные тем, какие добываются и чрез разрешение таковых же тел помощию одного только огня...».

КИНОВАРЬ

Киноварь — сульфид ртути HgS — издревле использовалась в качестве ярко-красной краски. Этот минерал редко встречается в природе, поэтому уже в Средние века киноварь получали искусственно. Приведём описание этого процесса, взятое из «Малого алхимического свода» Альберта Великого (XIII в.): «Киноварь делают из ртути и серы так. Возьми две части ртути, а третьей частью да будет сера. Смесь размельчи... Помести в стеклянный сосуд с узким горлом. Обмажь верх сосуда слоем глины толщиной в палец и, высушив, поставь сосуд на треножник. ещё раз проверь, хорошо ли закупорен сосуд, и полдня нагревай на медленном огне.

Потом усиль огонь, прокаливая уже целый день, покуда не углядишь красные дымы, кои воскурятся над сосудом (пары киновари — она летуча. — *Прим. ред.).* Охлади, а потом и вскрой сосуд, вынув из него содержимое. Добрая и ясная киноварь будет этим содержимым. Итак, работа завершена, а истина — в твоих руках».

Киноварь не растворяется в воде и разбавленных кислотах. При прокаливании на воздухе она разлагается с выделением сернистого газа и паров ртути.

Хотя HgS — соль сероводородной кислоты, она не является ионным соединением. HgS построена из длинных цепочек ...—Hg—S—Hg—..., которые закручены в спираль. При нагревании
до 559 °С без доступа воздуха киноварь возгоняется (переходит в газообразное состояние, минуя жидкую фазу).



235



Ромбическая сера.



Из расплава кристаллизуется моноклинная модификация серы.



Пластическая сера эластична, как резина.

Главным поставщиком серы была Италия.

В наши дни сера используется как сырьё для производства серной кислоты, при *вулканизации* каучука, в органическом синтезе. Порошок серы применяют в медицине в качестве наружного дезинфицирующего средства.

Сера образует несколько аллотропных модификаций. Устойчивая при комнатной температуре **ромбическая серя** представляет собой жёлтый порошок, нерастворимый в воде. При кристаллизации из хлороформа $CHCl_3$ или из сероуглерода CS_2 она выделяется в виде прозрачных кристаллов октаэдрической формы. Ромбическая сера состоит из циклических молекул S_8, имеющих форму короны. При 113 °С она плавится, превращаясь в жёлтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании расплав загустевает, так как в нём образуются длинные полимерные цепочки. А если нагреть серу до 445 °С, она закипает. Выливая кипящую серу тонкой струйкой в холодную воду, можно получить **пластическую серу** — резиноподобную модификацию, состоящую из поли-

мерных цепочек. При медленном охлаждении расплава образуются тёмно-жёлтые игольчатые кристаллы **моноклинной серы** ($t_{пл}$=119°С). Подобно ромбической сере, эта модификация состоит из молекул S_8. При комнатной температуре пластическая и моноклинная сера неустойчивы и самопроизвольно превращаются в порошок ромбической серы.

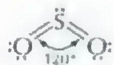
При нагревании сера реагирует со многими металлами (железом, алюминием, ртутью) и неметаллами (кислородом, галогенами, водородом). «Природа серы огненная, горючая... [Сера] нацело сгорает, улетучиваясь в дым», — записано в одном алхимическом трактате. Действительно, при горении серы на воздухе или в кислороде образуется оксид серы(IV), или сернистый газ, SO_2, содержащий примесь (около 3% по объёму) высшего оксида серы, или серного ангидрида, SO_3,. **Сернистый** газ SO_2 — бесцветный газ с удушливым резким запахом. При растворении его в воде (при 0 °С 1 объём воды растворяет более 70 объёмов SO_2) образуется сернистая кислота H_2SO_3, которая известна только в растворах. Однако её соли — сульфиты (например, Na_2SO_3) и гидросульфиты ($NaHSO_3$) — легко могут быть выделены в твёрдом виде.

В лабораторных условиях для получения SO, действуют на твёрдый сульфит натрия концентрированной серной кислотой: $Na_2SO_3+2H_2SO_4=2NaHSO_4+SO_2\uparrow+H_2O$.

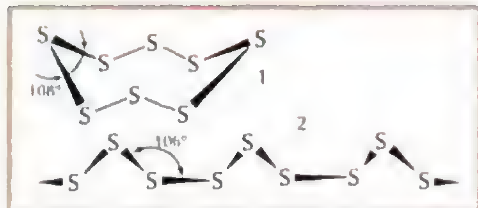
В промышленности SO_2 получают при обжиге сульфидных руд, напри-



Горение серы в кислороде.



Строение молекулы SO_2

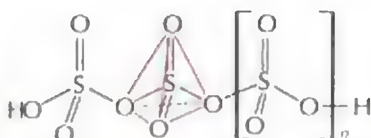


Строение серы:
1 — ромбической и моноклинной, S_8;
2 — пластической, S_n

*Вулканизация — процесс превращения каучука в резину путём образования сульфидных «мостиков» между отдельными молекулами полимера. Получающийся сшитый» полимер обладает пространственной структурой и характеризуется повышенной механической прочностью.

мер пирита: $4FeS_2+11O_2=2Fe_2O_3+8SO_2$, или при сжигании серы. Сернистый газ является полупродуктом в производстве серной кислоты. Его используют также (вместе с гидросульфитами натрия $NaHSO_3$ и кальция $Ca(HSO_3)_2$) для выделения целлюлозы из древесины. Этим газом окуривают деревья и кустарники, чтобы уничтожать вредителей сельского хозяйства.

Серный ангидрид SO_3 при комнатной температуре представляет собой бесцветную легко летучую жидкость ($t_{кип}$=45 °С), которая со временем переходит в асбестовидную модификацию, состоящую из блестящих шелковистых кристаллов. Волокна серного ангидрида устойчивы лишь в запаянном сосуде. Поглощая влагу воздуха, они превращаются в густую бесцветную жидкость — олеум (от *лат.* oleum — «масло»). Хотя формально олеум можно рассматривать как раствор SO_3 в H_2SO_4, на самом деле он представляет собой смесь различных пиросерных кислот: $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$ и т. д. С водой SO_3 взаимодействует очень энергично: при этом выделяется так много теплоты, что образующиеся мельчайшие капельки серной кислоты создают туман. Работать с этим веществом нужно крайне осторожно.



Строение асбестовидной модификации серного ангидрида.



Асбестовидная модификация SO_3.

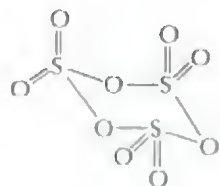


Сернистый газ проявляет сильное отбеливающее действие: красная роза, опущенная в колбу с SO_2, теряет свой цвет.

Серная кислота H_2SO_4 — тяжёлая маслянистая бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой в любых пропорциях. При 10 °С она затвердевает, образуя прозрачную стекловидную массу. При нагревании 100-процентная серная кислота легко теряет серный ангидрид до тех пор, пока её концентрация не составит 98 %. Именно такую кислоту обычно и используют в лабораториях (концентрированная серная кислота, $t_{кип}$=338 °С).

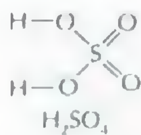
Помните, что вливать кислоту в воду нужно тонкой струйкой при постоянном перемешивании. **Ни в коем случае нельзя лить воду в кислоту!** Из-за сильного разогрева вода закипит, и горячие брызги раствора серной кислоты могут попасть в лицо.

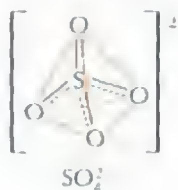
Разбавленная серная кислота проявляет все свойства неорганических кислот: взаимодействует с основными оксидами, основаниями и активными металлами с выделением водорода. H_2SO_4 относится к сильным кислотам, в водном растворе кислоты её молекул



Строение $(SO_3)_3$.

*Асбестовидный SO_3 ($t_{пл}$=32 °С) представляет собой кристаллическую полисерную кислоту, состоящую из длинных цепочек HO—(S(O)$_2$—O—)$_n$—OH. Однако фактически это чистый серный ангидрид, так как длина такой цепи *(n)* составляет 10^5 т. е. два атома водорода приходятся на 10^5 атомов серы. Жидкая при комнатной температуре модификация серного ангидрида ($t_{пл}$=17 °С), состоит из циклических молекул $(SO_3)_3$.





не существует: они распадаются на ионы водорода и гидросульфат-ионы (HSO^-_4), которые диссоциируют только при сильном разбавлении.

Концентрированная серная кислота — сильный окислитель. Она реагирует как с активными металлами, так и со стоящими в ряду напряжений правее водорода — медью, серебром, ртутью. Металл окисляется, а серная кислота восстанавливается *до* серы, сероводорода (при реакции с цинком, магнием) или до сернистого газа, как это происходит при взаимодействии с неактивным металлом — медью:


$Cu+2H_2SO_4=CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O$.

Крепкая (50—70-процентная) серная кислота легко окисляет железо:


$2Fe+6H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+3SO_2\uparrow+6H_2O$.

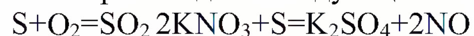
В то же время на холоде олеум не реагирует с железом и алюминием.

Концентрированная серная кислота способна обугливать многие органические вещества (сахар, бумагу, вату). При случайном попадании H_2SO_4 на кожу необходимо тут же смыть её струёй воды, а затем обработать место ожога слабым раствором соды.

Упоминания о серной кислоте впервые встречаются у арабских и европейских алхимиков. Её получали, прокаливая на воздухе железный купорос (витриол, или гидратированный сульфат железа(II), $FeSO_4•7H_2O$):

$2FeSO_4=Fe_2O_3+SO_3\uparrow+SO_2\uparrow$ либо смесь серы с селитрой: $6KNO_3+5S=3K_2SO_4+2SO_3\uparrow+3N_2\uparrow$, а выделяющиеся пары серного ангидрида конденсировали. Поглощая влагу, они превращались в олеум. В зависимости от способа приготовления H_2SO_4 называли купоросным маслом (oleum vitrioli) или серным маслом (oleum sulfuris). В 1595 г. алхимик Андреас Либавий (1550—1616) установил тождественность обоих веществ.

Долгое время купоросное масло не находило широкого применения. Интерес к нему сильно возрос после того, как в XVIII в. был открыт процесс получения из индиго индигокармина — устойчивого синего красителя. Первую фабрику по производству серной кислоты основали недалеко от Лондона в 1736 г. Процесс осуществляли в свинцовых камерах, на дно которых наливали воду. В верхней части камеры сжигали расплавленную смесь селитры с серой, затем туда запускали воздух. Процедуру повторяли до тех пор, пока на дне ёмкости не образовывалась кислота требуемой концентрации. При этом происходили следующие химические превращения:

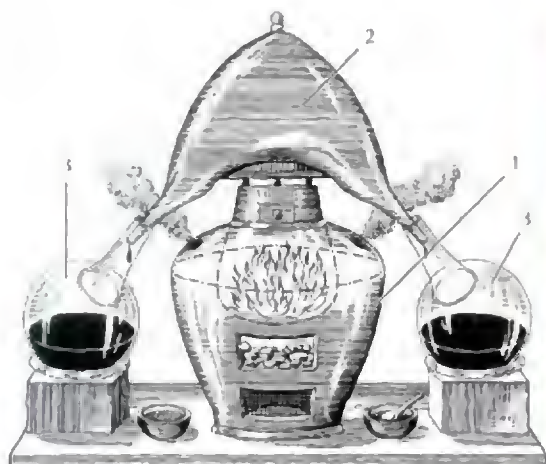

$S+O_2=SO_2$ $2KNO_3+S=K_2SO_4+2NO$


$2NO+O_2=2NO_2$ $NO_2+SO_2+H_2O=H_2SO_4+NO$.

В XIX в. способ усовершенствовали: вместо селитры стали использовать азотную кислоту (она при разложении в камере даёт NO_2). Чтобы возвращать в систему нитрозные газы были сконструированы специальные башни, которые и дали название всему процессу — *башенный процесс.* Заводы, работающие по башенному методу, существуют и в наше время.

Однако сейчас для производства серной кислоты применяют в основном *контактный метод,* разработанный в 1831 г. По этому методу окисление SO_2 до SO_3

($2SO_2+O_2 \leftrightarrow 2SO_3$) осуществляется на катализаторе — оксиде ванадия(V) V_2O_5. Сер-



Установка для получения серной кислоты сжиганием серы в присутствии селитры.
Середина XVIII в. Приготовленную заранее смесь серы с селитрой загружают в печь (1), разогреваемую углями.
Образующиеся газы достигают стеклянного сосуда (2), где они взаимодействуют С парами воды. Получающийся при этом олеум собирают в колбы (3).

238



Минерал пирит FeS_2 представляет собой дисульфид железа, соль слабой кислоты H_2S_2, построенной аналогично пероксиду водорода H_2O_2.

ный ангидрид в специальных установках поглощается концентрированной серной кислотой. При этом получается олеум. Его хранят в железных баках и по мере необходимости переводят в серную кислоту.

Серная кислота образует два ряда солей — сульфаты (например, K_2SO_4) и гидросульфаты ($KHSO_4$). Сульфаты многих металлов кристаллизуются из растворов в виде гидратов (например, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Гидратированные сульфаты меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), железа(И) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) и цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) называют купоросами.

Качественной реакцией на серную кислоту и её соли служит образование белого осадка сульфата бария, нерастворимого в кислотах. Для проведения реакции используют раствор хлорида или нитрата бария, подкисленный соляной или азотной кислотой: $BaCl_2+K_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2KCl$.

Серная кислота является одним из главных продуктов химической промышленности. Она применяется при производстве азотной кислоты и минеральных удобрений, моющих средств, в органическом синтезе при получении красителей, диэтилового эфира, этилацетата. В нефтяной промышленности серная кислота используется для очистки нефтепродуктов, в горнодобывающей — при переработке некоторых руд, в металлургии — для травления металлических поверхностей и очистки их от окалины. В лабораторной практике концентрированная серная кислота служит осушителем. В свинцовые аккумуляторы заливают 30—40-процентный раствор серной кислоты.

СЕЛЕН

Селен был открыт в 1817 г. Й. Я. Берцелиусом в отходах сернокислотного производства. Наименование своё, образованное от греческого «селене» — «луна», элемент получил по аналогии с теллуром, который был выделен 40 годами ранее из золотоносной руды и назван в честь «матери Земли» (от *лат.* tellus — «земля», «планета»).

Селен существует в нескольких аллотропных формах. Наиболее устойчивым является серый селен — твёрдое вещество с металлическим блеском и свойствами полупроводника ($t_{пл}$=217 °C, $t_{кип}$=685 °C. Сгорая на воздухе, он образует оксид SeO_2 — белый порошок, легкорастворимый в воде; его водный раствор — слабая селенистая кислота H_2SeO_3.

Известна также и селеновая кислота H_2SeO_4, по свойствам во многом близкая серной кислоте. Однако H_7SeO_4 — ещё более энергичный окислитель, способный растворять даже золото:



$2Au+6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3+3H_2SeO_3+3H_2O$.

Селеновая кислота не только обугливает многие органические вещества, но и воспламеняет их (даёт вспышку с углеродом).

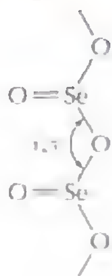
Селен используется в копировальных аппаратах (ксероксах), а также в полупроводниковых приборах — диодах, фоторезисторах.

В организме человека содержится около 14 мг селена. Он относится к числу важных микроэлементов — стимулирует синтез серосодержащих аминокислот, входит в состав фермента глутатионпероксидазы, предохраняющего гемоглобин крови от окисления пероксидами.

Недостаток селена в организме человека приводит к ослаблению его иммунной защиты (больше всего селена — около 0,2 — 0,3 мг/кг — содержится в мясе и твороге). Однако переизбыток этого элемента тоже вреден: он ведёт к отравлению, одним из симптомов которого является выпадение волос.



Серый селен.



В отличие от оксида серы (IV) SO_2, оксид селена(IV) SeO_2 ($t_{пл}$=337 °C) имеет полимерное строение.

ПОЛОНИЙ

Шестую группу элементов периодической системы завершает элемент полоний (от *лат.* Polonia — «Польша»), обнаруженный в 1898 г. Марией Склодовской-Кюри в урановой смоляной руде. Он был назван в честь родины исследовательницы.

Полоний представляет собой мягкий серебристо-серый металл ($t_{пл}$=254 °C, $t_{кип}$=962 °C). Все его изотопы радиоактивны, наиболее долгоживущий ^{209}Po имеет период полураспада 102 года.

Полоний — активный металл: он взаимодействует с соляной кислотой с выделением водорода: $Po+2HCl=PoCl_2+H_2\uparrow$. Образующийся в результате реакции хлорид полония (II) (раствор красного цвета) легко окисляется до хлорида полония (IV) (жёлтый раствор).
Изотоп полония ^{210}Po используется в атомных батареях космических аппаратов в качестве источника энергии.

ТЕЛЛУР

Теллур — вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском, обладающее полупроводниковыми свойствами ($t_{пл}$=450 °C, $t_{кип}$=990 °C). Теллур, как и селен, содержится в виде примеси в сульфидных рудах. Оба элемента выделяют из отходов производства серной кислоты и при электролитической очистке меди.

Значительное количество производимого промышленностью теллура используют для получения его соединений с металлами — теллуридов: CdTe, PbTe, HgTe. Всё это полупроводники, применяющиеся в термоэлектрических преобразователях, фотоприёмниках, солнечных батареях.

ХИМИЧЕСКИЕ АГРЕССОРЫ. F, Cl, Br, I, At

Элементы главной подгруппы VII группы периодической системы — фтор, хлор, бром, иод и астат — называют *галогенами,* что в переводе с греческого означает «рождающие соли». Действительно, продукты взаимодействия галогенов с металлами представляют собой соли.

ВСЁ НАЧАЛОСЬ
С ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Одна из дорог, ведущих из Рима к местам соледобычи, так и называлась — Via Salaria (Соляная дорога; от *лат.* sal — «соль»). Это древнее название сохранилось по сей день. Почему же соли, знакомой каждому с детства, воздают такие почести?

Сегодня поваренная соль NaCl общедоступна, в древности же её ценили наравне с золотом: римским легионерам порой платили не деньгами, а поваренной солью. Интересно, что английское слово salary — «зарплата» происходит от латинского sal.

В древности соль добывали из соляных озёр, расположенных недале-



Добыча соли из морской воды.

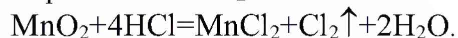
Гравюра из книги Г. Агриколы «О горном деле и металлургии». Издание 1557 г.
Недалеко от морского побережья выкапывают несколько бассейнов, сообщающихся друг с другом и соединённых с морем каналом. Под действием солнечного тепла вода испаряется, а в бассейнах кристаллизуется соль. Её сгребают деревянными граблями и перекладывают в кадки лопатами.

ко от устья реки Тибр. Позже её стали получать из морской воды. Для этого участки суши, затопляемые во время прилива, специально огораживали. По мере испарения воды первой кристаллизовалась поваренная соль. Её собирали, а остававшийся рассол, содержащий сульфаты, бромиды и иодиды натрия, калия и магния, выливали обратно в море.

Соляную кислоту HCl в Средние века называли соляным спиртом (*лат.* spiritus salis). Впервые она упоминается в сочинениях немецкого алхимика Василия Валентина во второй половине XV в. Им описан метод получения соляного спирта сухой перегонкой смеси, состоящей из купороса, *квасцов* и поваренной соли. Алхимики изучали действие соляного спирта на металлы и оксиды. А вот состав этого вещества долгое время был для учёных загадкой.

КАК ОТКРЫВАЛИ ГАЛОГЕНЫ

Согласно теории кислот, выдвинутой А. Л. Лавуазье, особые их свойства обусловлены присутствием не водорода, а кислорода. Лавуазье высказал гипотезу, что соляная кислота содержит вместе с кислородом (а возможно, и водородом) ещё и новый элемент, который он назвал мурием {*от лат.* muria — «рассол»). Сегодня известно, что этот элемент — хлор. Свободный хлор (от *греч.* «хлорос» — «жёлто-зелёный») впервые получен в 1774 г. К. В. Шееле действием соляной кислоты на минерал пиролюзит MnO_2:



$MnO_2+4HCl=MnCl_2+Cl_2\uparrow+2H_2O$.

Но ещё долго хлор считали «окисленной соляной кислотой», оксидом элемента мурия, основываясь на свойстве этого газа взаимодействовать с растворами щелочей, подобно кислотным оксидам. В течение многих лет учёные безуспешно пытались восстановить «оксид мурия», пока наконец Г. Дэви в 1810 г. не высказал предположение, что это новое простое вещество. Дэви дал ему название «хлорин» (Chlorine). Оно до сих пор используется в английском языке. Слово «хлор» предложил в 1812 г. Ж. Л. Гей-Люссак. Тогда же была установлена формула соляной кислоты, а кислородную теорию кислот сменила водородная, согласно которой обязательной составной частью кислот является водород. Флюорит, или плавиковый шпат, CaF_2 издревле использовали в качестве флюса — вещества, которое при выплавке металлов добавляют в руду, чтобы понизить её температуру плавления. Раствор, образующийся при воздействии на флюорит серной кислоты, содержит плавиковую кислоту HF. Уже в XVII в. он служил для вытравливания узоров на стеклянной посуде. В чистом виде эту кислоту в 1771 г. выделил Шееле, а её состав установил французский учёный Андре Мари Ампер в 1810 г. Он же предложил назвать содержащийся в этой



Хлор, бром и иод в стеклянных сосудах.

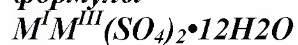


Флюорит (плавиковый шпат).



Вид в просвет пятиметровой трубы, заполненной фтором.

Квасцы — гидратированные двойные сульфаты одно- и трёхвалентных металлов общей формулы

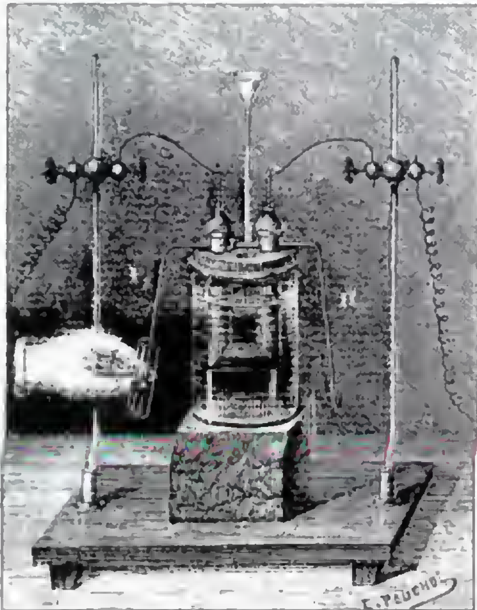


$M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H2O$

(M^{I}=Na, K, Rb, Cs, Tl;

M^{III}=Al, Cr, Ga, In, Ti, V, Mn, Fe, Co).

Они состоят из ионов $(SO^{2-}{}_4)_2$.



Прибор А. Муассана для получения фтора. Платиновый электролизёр помещён в стеклянный сосуд с жидким метилхлоридом $t_{кип}$=-24,2 °С). Выделяющийся на аноде фтор собирают в пробирку.



Анри Муассан.

кислоте элемент фтором (от *греч.* «фторос» — «гибель»).

Заветной мечтой многих поколений химиков было выделить фтор в свободном виде. Одним из первых такую попытку предпринял Дэви, однако проведённый им электролиз плавиковой кислоты не принёс результатов. Скорая смерть помешала учёному продолжить начатые исследования. Химики, посвятившие себя вслед за Дэви проблеме выделения свободного фтора, получили серьёзные отравления, так и не достигнув желаемого, ведь многие из них не представляли, насколько сильным окислителем является этот газ. Профессор Политехнической школы в Париже Эдмонд Фреми (1814—1894) даже наблюдал в 1854—1856 гг., как образуются отдельные пузырьки фтора при электролизе расплавленного флюорита, но не сумел его собрать. Впервые это удалось в 1886 г. французскому химику Анри Муассану (1852 — 1907). Он использовал U-образный платиновый электролизёр с безводной плавиковой кислотой и гидрофторидом калия KHF_2. Прибор охлаждали до -25 °С. Выделявшийся на аноде фтор накапливался в медной трубке. В 1887 г. учёный выделил

жидкий фтор. Незадолго до смерти Муассану присудили Нобелевскую премию за получение химически чистого фтора.

Бром открыт в 1826 г. молодым французским химиком Антуаном Жеромом Баларом (1802—1876). Это была его первая самостоятельная работа, и так случилось, что она увенчалась выдающимся результатом -обнаружением нового химического элемента. Пропуская хлор через соляной рассол полученный при упаривании морской воды, Балар заметил, что раствор окрашивается в бурый цвет. Современный химик без труда объяснит это явление: хлор вытесняет бром из бромидов, содержащихся в морской воде: $2KBr+Cl_2=2KCl+Br_2$.

По иронии судьбы знаменитый немецкий химик Юстус Либих (1803— 1873) за несколько лет до Балара фактически держал в руках водный раствор брома, но не обратил на него внимания, приняв за соединение хлора с иодом. Досадуя на свою самонадеянность, Либих впоследствии говорил: «Не Балар открыл бром, а бром открыл Балара».

Комиссия Парижской академии наук рекомендовала назвать новый элемент, исходя из свойств его соединений, аналогично названиям других галогенов. Таким отличительным свойством учёные сочли резкий неприятный запах этого вещества. Название элемента образовано от греческого слова «бромос», что означает «зловоние».

Позднее бром стали получать кипячением подкисленного рассола с
пиролюзитом MnO_2:


$MnO_2+2NaBr+2H_2SO_4=MnSO_4+Br_2+Na_2SO_4+2H_2O$.

В 1811 г. французский химик Бернар Куртуа (1777—1836) из золы морских водорослей выделил иод (от *греч.* «иодес» — «фиолетовый», по цвету паров).

Существование самого тяжёлого из галогенов — астата было предска-

зано Д. И. Менделеевым, который назвал его экаиодом (от санскритского числительного «эка» — «один»), т. е. первым аналогом иода. Однако получен он был лишь в 1940 г. группой американских учёных из Калифорнийского университета при бомбардировке ядер висмута α-частицами. Все изотопы астата радиоактивны и имеют небольшой период полураспада -не более 8,1 часа. Отсюда и название элемента, образованное от греческого «астатос» — «неустойчивый».

БУРНАЯ
ХИМИЯ ГАЛОГЕНОВ

Галогены — типичные неметаллы. До завершения внешнего уровня им не хватает одного электрона, который они легко присоединяют, переходя в устойчивую степень окисления -1 (с электронной конфигурацией инертного газа). Так, галогены активно реагируют со многими металлами (натрием, железом, золотом) и неметаллами (водородом, серой, фосфором). Окислительную активность галогенов несложно сопоставить, изучив реакции вытеснения одних галогенов другими из водных растворов галогенидов. Наблюдается такая закономерность: галоген с меньшим порядковым номером вытесняет из солей галоген с большим порядковым номером. Например, бром вытесняет иод из иодидов: $Br_2+2I^-=I_2+2Br^-$, но не реагирует с хлорид-ионами.

Характерна для галогенов и потеря валентных электронов, т. е. положительные степени окисления (от +1 до +7). Для фтора, элемента с наибольшей электроотрицательностью, степень окисления может быть либо -1, либо 0.

В природе галогены встречаются только в виде солей. Фтор входит в состав флюорита CaF_2 и фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$, хлор — в состав галита NaCl, сильвина KCl, сильвинита KCl•NaCl, а бром и иод находятся в виде бромидов и иодидов в морской воде и в буровых водах (так называют глубинные воды, выкачиваемые
вместе с нефтью из скважин). Морские водоросли и губки поглощают иод из воды и накапливают в своих клетках. Например, в ламинарии, или морской капусте, присутствует до 1% иода, а в

некоторых губках — до 8,5%. Содержание в земной коре брома составляет $3 \cdot 10^{-5}$% (атомных), иода — $4 \cdot 10^{-6}$%. Хлора и фтора — примерно одинаковое количество — по 0,02 %.
В свободном виде галогены состоят из двухатомных молекул с неполярной ковалентной связью. При повышенных температурах или под действием ультрафиолетового излучения часть молекул распадается на атомы, имеющие неспаренный электрон, — свободные радикалы. Такие частицы обладают высокой химической активностью и легче, чем молекулы галогенов, вступают в реакции.
Фтор — ярко-жёлтый, с оранжевым оттенком газ ($t_{пл}$ = -220 °С, $t_{кип}$= -188°С).
По поводу истинного цвета фтора возникало немало разногласий: из-за необычайно высокой реакционной способности редко кто осмеливался получать его в достаточном количестве в прозрачном сосуде. Но последующие исследования подтвердили окраску фтора, о которой сообщал ещё Муассан.
Фтор взаимодействует почти со всеми простыми веществами, включая тяжёлые инертные газы (Кr, Хе).

Строение молекул галогенов.
ФТОР В «КАРМАНЕ»
Долгое время считалось, что свободный фтор невозможно получить чисто химическим путём, ведь это самый сильный окислитель. Но теперь учёным известно несколько реакций, в результате которых выделяется свободный фтор. Речь идёт о разложении некоторых сложных фторидов. Примером может служить опубликованное в 1987 г. сообщение о получении фтора по реакции $4SbF_5+2K_2MnF_6=4KSbF_6+2MnF_3+F_2\uparrow$, которая фактически сводится к термическому разложению фторида марганца(IV) на фторид марганца(III) и свободный фтор. Правда, исходное вещество K_2MnF_6 можно получить, лишь... используя свободный фтор. Данное соединение служит как бы твёрдым аккумулятором газообразного фтора, который, в отличие от самого фтора, значительно безопаснее в обращении.
*Температура (°С), при которой степень диссоциации молекул галогенов на атомы составляет 1%:

F_2	540
Cl_2	1000
Br_2	775
I_2	575

ШЕДЕВРЫ ГАЛЛЕ
Разработанная ещё в XVII столетии техника травления стекла плавиковой кислотой широко применялась в мастерских европейских стран на рубеже XIX—XX вв. Особенно прославился французский мастер Эмиль Галле (1846—1904), создававший непрозрачные стеклянные вазы с многослойными узорами. По нанесённому рисунку он аккуратно вытравливал один, два или три слоя стекла, тем самым придавая каждому фрагменту композиции свой неповторимый цветовой оттенок.
В его атмосфере загораются даже стекловата ($SiO_2+2F_2=SiF_4+O_2$) и вода ($2H_2O+2F_2=4HF+O_2$). При этом наряду с кислородом в продуктах реакции присутствуют фториды кислорода OF_2, O_2F_2 и озон O_3.
В организме человека фтор содержится в виде нерастворимых фторидов, главным образом фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$, и входит в состав костной ткани и зубной эмали. Для укрепления эмали рекомендуют использовать специальные фторсодержащие зубные пасты. С этой же целью фторируют питьевую воду, доводя концентрацию фторид-ионов примерно до 1мг/л. Однако следует помнить, что в больших количествах растворимые в воде фториды (например, фторид натрия) ядовиты.
Фториды — соли слабой плавиковой кислоты HF, представляющей собой водный раствор фтороводорода. Молекулы HF в плавиковой кислоте связаны друг с другом настолько прочными

водородными связями, что её состав правильнее было бы передать формулой $(HF)_n$. Поскольку эта кислота (наряду с газообразным фтороводородом) обладает уникальной способностью разъедать стекло:



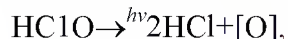
$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 40HF = 2NaF + CaF_2 + 6H_2SiF_6 + 14H_2O$,

её хранят в полиэтиленовой, свинцовой или парафинированной посуде.

Хлор — жёлто-зелёный ядовитый газ ($t_{пл}$=-101 °С, $t_{кип}$=-34 °С) с характерным удушливым запахом. Во время Первой мировой войны 1914—1918 гг. его применяли в качестве боевого отравляющего вещества: хлор в два с половиной раза тяжелее воздуха, поэтому стелется по земле и в виде газового облака переносится ветром на значительные расстояния. При содержании хлора в воздухе 0,9 мл/л смерть наступает в течение пяти минут. В небольших количествах (человек чувствует запах хлора при концентрации его в воздухе 0,003 мл/л) он сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и вызывает кашель.

Хлор напрямую не взаимодействует с кислородом, азотом, углеродом и инертными газами. Его высокая окислительная активность проявляется в реакциях с простыми (Na, Fe, P, S) и некоторыми сложными веществами. Хлор поглощается растворами сернистой кислоты: $H_2O + H_2SO_3 + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl$ и тиосульфата натрия: $Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$. Этим пользуются для нейтрализации остатков хлора.

Раствор хлора в воде (при 20 °С в одном объёме воды растворяется около 2,5 объёма хлора) называется хлорной водой. В ней часть молекул O, вступает в обратимую реакцию с водой: $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HClO + HCl$, при этом наряду с соляной кислотой образуется неустойчивая хлорноватистая кислота HClO. На свету она разлагается с выделением атомарного кислорода:



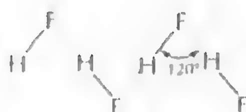
$HC1O \xrightarrow{h\nu} 2HCl + [O]$,

атомы которого за доли секунды соединяются (рекомбинируют) в молекулы. Так как кислород малорастворим в воде, он выделяется в виде газа. Равновесие реакции между хлором и водой смещается вправо (по принципу Ле-Шателье), т. е. в сторону образования соляной и хлорноватистой кислот. При этом в растворе накапливается соляная кислота, иными словами, хлорная вода на свету самоподкисляется.

Хлор легко взаимодействует с щелочами. При пропускании его через охлаждаемый льдом раствор гидроксида калия наряду с хлоридом калия



Многослойное травленое стекло работы Эмиля Галле.



Молекулы HF образуют ассоциаты.

*В растворах плавиковой кислоты фторид-ионы F^-реагируют с молекулами HF с образованием гидрофторид-ионов HF_2^- (им соответствуют соли — гидрофториды, например KHF_2). Поэтому диссоциацию HF записывают уравнением: $2HF = H^+ + HF^-_2$.

образуется гипохлорит — соль хлорноватистой кислоты:

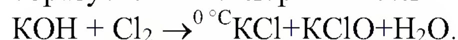
$KOH + Cl_2 \rightarrow^{0\,^\circ C} KCl + KClO + H_2O$.

В 1785—1786 гг. Клод Луи Бертолле показал, что этот раствор обладает отбеливающими свойствами. В 1792 г. производство отбеливателя было организовано в предместье Парижа Жавель, а сам раствор назвали жавелевой водой. В 1822 г. французский фармацевт А. Х. Лабаррак предложил заменить гидроксид калия более дешёвой натриевой щёлочью. В результате стали получать раствор, названный лабарраковой водой.

В горячем растворе гипохлорит мгновенно распадается на хлорат (соль хлорноватой кислоты $HClO_3$) и хлорид, поэтому взаимодействие Cl_2 с горячим раствором щёлочи протекает по-другому:

$6KOH + 3Cl_2 \rightarrow^{50\,^\circ C} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$.

При поглощении хлора известковым молоком (суспензией $Ca(OH)_2$ в воде) при 0 °С образуется хлорная известь (бытовое название — хлорка) — смешанный хлорид-гипохлорит кальция $Ca(OCl)Cl \cdot nH_2O$. Это соединение используется для дезинфекции, а в смеси с гипохлоритом натрия NaClO оно входит в состав отбеливателей тканей и некоторых моющих средств. Хлорат калия (бертолетова соль $KClO_3$,) применяется в производстве спичек, а также в пиротехнике. При нагревании он диспропорционирует на хлорид и перхлорат (соль хлорной кислоты $HClO_4$):



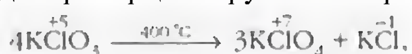
$$4K\overset{+5}{Cl}O_3 \xrightarrow{400\,^\circ C} 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + K\overset{-1}{Cl},$$

который при более высокой температуре отщепляет кислород:



$$KClO_4 \xrightarrow{580\,^\circ C} KCl + 2O_2.$$

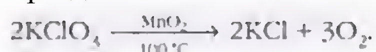
С катализатором MnO_2 можно добиться разложения бертолетовой соли на хлорид и кислород при гораздо более низкой температуре:



$$2KClO_3 \xrightarrow[100\,^\circ C]{MnO_2} 2KCl + 3O_2.$$

Хлор используется для производства соляной кислоты, хлорорганических соединений (хлороформа,







Бертолетова соль $KClO_3$.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

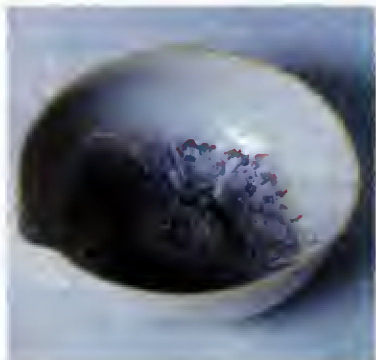
Хлорная кислота $HClO_4$ является самой сильной из известных кислот. Можно было бы ожидать, что она окажется и сильным окислителем: ведь хлор в хлорной кислоте находится в высшей степени

окисления (+7). Однако её окислительные свойства заметно ниже по сравнению с другими кислотами-окислителями — серной и азотной.

Так, водные растворы хлорной кислоты не восстанавливаются иодидом калия, а концентрированная хлорная кислота реагирует с магнием с выделением... водорода!



$Mg+2HCl^{+7}O_4=Mg(Cl^{+7}O_4)_2+H_2\uparrow$



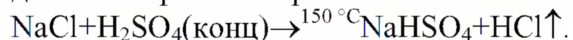


Интересно наблюдать реакцию алюминия с иодом. Смешаем в фарфоровой чашечке небольшое количество порошкообразного иода с алюминиевой пудрой. Пока реакции не заметно: в отсутствие воды она протекает крайне медленно. Пользуясь длинной пипеткой, капнем на смесь несколько капель воды, играющей роль инициатора, и реакция пойдёт энергично — с образованием пламени и выделением фиолетовых паров иода.

*Известна также неустойчивая хлористая кислота $HClO_2$ (её соли — хлориты). В ряду $HClO$—$HClO_2$—$HClO_3$—$HClO_4$ окислительные свойства кислот ослабевают, а их сила возрастает.

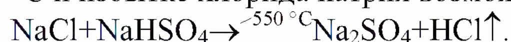
четырёххлористого углерода, дихлорэтана), хлорной извести, брома, лекарственных препаратов, для отбеливания тканей и обеззараживания питьевой воды.

Хлороводород HCl — бесцветный газ с характерным резким запахом ($t_{пл}$=-114 °C, $t_{кип}$=-85 °C). В промышленности его получают сжиганием водорода в хлоре. Однако если смесь водорода с хлором резко осветить яркой вспышкой, то реакция сопровождается взрывом. В лабораторных условиях для получения HCl используют старый, разработанный ещё алхимиками метод, заключающийся в действии крепкой серной кислоты на поваренную соль:



$NaCl+H_2SO_4(конц)\xrightarrow{150\ ^\circ C}NaHSO_4+HCl\uparrow$.

Хлороводород уходит из сферы реакции, и равновесие смещается вправо. При температуре выше 550 °C и избытке хлорида натрия возможно взаимодействие



$NaCl+NaHSO_4\xrightarrow{>550\ ^\circ C}Na_2SO_4+HCl\uparrow$.

Хлороводород прекрасно растворяется в воде, образуя соляную кислоту. Так, при 0 °C 1 объём воды может поглотить 507 объёмов HCl, что соответствует концентрации кислоты 45%. Однако при комнатной температуре растворимость HCl ниже, поэтому на практике обычно используют 36-процентную соляную кислоту.

Соляная кислота проявляет все свойства сильных минеральных кислот. Кроме того, она вступает в реакции с сильными окислителями и используется для получения хлора в лабораторных условиях.

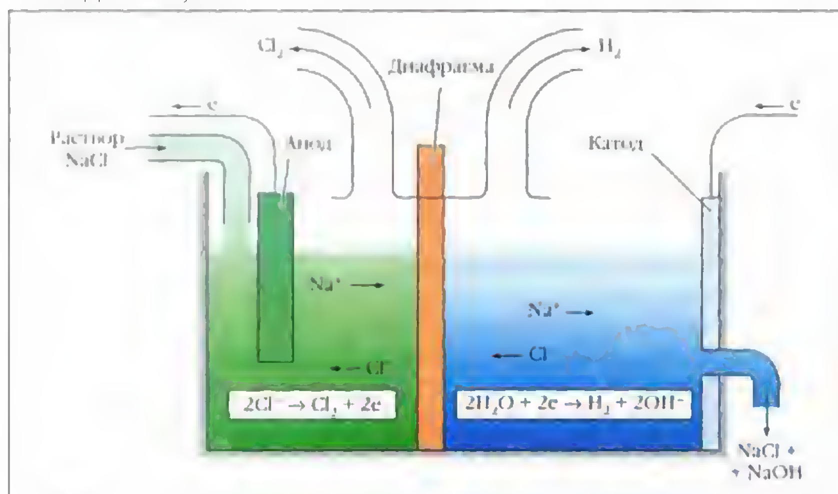
Соляную кислоту применяют для травления металлов, очистки металлических поверхностей от продуктов коррозии, при проведении гидролиза древесины.

Бром—легколетучая жидкость тёмнокрасного цвета ($i_{пл}$=-7 °С, $t_{кип}$=59 °С), растворимая в воде (при 20 °С 3,6 г Br_2 в 100 мл воды) и органических растворителях. Пары брома сильно ядовиты. Ожоги бромом очень болезненны и долго не заживают. Если бром или бромная вода попала на кожу, надо немедленно промыть место ожога большим количеством воды, а затем раствором соды, которая нейтрализует бром: $6NaHCO_3+3Br_2=NaBrO_3+5NaBr+6CO_2+3H_2O$.

Бром добывают из морской воды, где он содержится в виде бромидов — солей бромоводородной кислоты HBr. Для этого морскую воду обрабатывают хлором, а выделившийся бром отгоняют, продувая воздух.

Соединения брома применяются в фотографии (бромид серебра AgBr является светочувствительным веществом: на свету он разлагается на серебро и бром), при производстве лекарств, в медицине. Многие производные брома (бромид калия, бром-камфора) обладают успокоительным действием.

Иод ($t_{пл}$=114 °С, $t_{кип}$=185 °С) хорошо знаком каждому с детства: его 5-процентный водно-спиртовой раствор используют для дезинфекции ран и порезов. Если вылить этот раствор в фарфоровую чашечку и оставить на несколько часов, то спирт испарится, а иод выделится в виде серых кристаллов с металлическим блеском, хорошо растворимых в органических растворителях. При небольшом нагревании кристаллический иод возгоняется, образуя пары фиолетового цвета. Когда пары охлаждаются, на



Электролиз водного раствора хлорида натрия. Диафрагма не позволяет смешиваться растворам из анодного и катодного пространства.

*Морские растения и животные содержат в своём составе более 1600 различных соединений брома, начиная от простейших бромалканов (бромоформа $CHBr_3$, на который приходится до 80 % массы некоторых губок)и заканчивая бромсодержащими аминокислотами, пептидами и алкалоидами. Многие из этих веществ ядовиты или имеют настолько едкий запах, что используются живыми существами для защиты от врагов.



Раствор крахмала (слева) даёт с иодной водой (в центре) синее окрашивание.
стенках сосуда вновь конденсируется иод в виде кристаллов.

Иод относительно плохо растворим в воде. Однако его растворимость можно значительно повысить, добавив в воду иодид натрия или калия. Молекулы иода вступают в химическую реакцию с иодид-ионами, и иод в форме трииодид-ионов I_3^- переходит в раствор: $I_2 + I^- = I_3^-$. Этим свойством иодид-иона пользуются фармацевты, готовя иодную настойку: её получают, смешивая равные объёмы 10-процентного спиртового раствора иода и 4-процентного водного раствора иодида калия.

Молекулы иода обладают уникальной способностью проникать в организм даже через неповреждённую кожу. Поэтому настойку иода применяют и для лечения внутрикожных воспалений.

Всем известна качественная реакция на иод — возникновение синего окрашивания в присутствии крахмала.

Чтобы убедиться в этом, капните иодную настойку на муку или на разрезанную картофелину. Чем же обусловлена данная окраска? Молекулы иода и полииодид-ионы (например, I^-_3 или I^-_5 проникают в полости спиралевидных молекул амилозы — растворимой части крахмала — и образуют непрочные ярко окрашенные соединения. Другие галогены не дают такого эффекта, так как размеры их молекул не соответствует полостям амилозы.

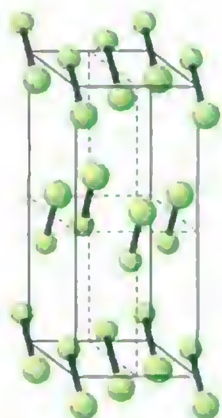
Для извлечения йода буровые воды или золу морских водорослей обрабатывают хлором, а выделившийся иод адсорбируют углём или отгоняют с водяным паром.

В организме человека содержится от 12 до 20 мг иода, причём большая его часть сконцентрирована в щитовидной железе в составе белка тиреоглобулина, ответственного за синтез некоторых гормонов. При недостатке иода у детей и взрослых развиваются тяжёлые заболевания, например базедова болезнь. Во избежание этого в местностях с пониженным содержанием иода в почве и воздухе в продажу поступает иодированная поваренная соль, содержащая добавки иодида (KI) или иодата (KIO_3) калия.

Галогены обладают интересным свойством взаимодействовать друг с другом с образованием межгалогенных соединений. Так, пропуская хлор над кристаллическим иодом, можно получить оранжевые кристаллы трихлорида иода ICl_3. Трифторид хлора ClF_3 используется в качестве фторирующего агента, заменяющего фтор.



Кристаллы иода.



Кристаллическая структура иода.

*При нагревании до 80 °С нитрит аммония разлагается с образованием азота: $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$.

ХИМИЧЕСКАЯ АРИСТОКРАТИЯ. He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

ИСТОРИЯ ИХ ОТКРЫТИЯ

История открытия благородных газов драматична и могла бы послужить основой для хорошего химического детектива. А началась она довольно банально. Английский физик Джон Уильям Рэлей не предполагал совершить никакого открытия. Опытный, педантичного склада экспериментатор, он в 1888 г. решил определить плотности и молекулярные массы различных газов с очень высокой для того времени степенью точности — до сотых долей процента. Однако азот, выделенный им из воздуха, неизменно оказывался тяжелее,



Джон Уильям Рэлей.



Уильям Рамзай.

чем полученный при разложении нитрита аммония. Литр азота воздуха имел массу 1,2572 г, а литр «химического» азота — 1,2505 г. Разница невелика, но она выходила за пределы экспериментальной погрешности и была постоянной. Сам Рэлей не сумел объяснить этот парадокс.

Через научный журнал «Nature» («Природа») Рэлей в апреле 1894 г. обратился к учёным с просьбой помочь в решении проблемы. Откликнулся только один человек — заведующий кафедрой химии Лондонского университета Уильям Рамзай (1852— 1916). Он высказал неожиданную идею:

вероятно, в азоте, выделенном из воздуха, есть небольшая примесь какого-то другого, более тяжёлого газа. Мысль была смелая, даже дерзкая — ведь до этого состав воздуха изучали сотни исследователей.
Но вот, анализируя лабораторные записи Г. Кавендиша, Рэлей и Рамзай
обратили внимание на старый, забытый уже опыт, выполненный в 1785 г. Пропуская через воздух, содержащий избыток кислорода, электрические разряды, Кавендиш превращал азот в оксид NO_2, который поглощал раствором щёлочи. В итоге примерно сотая по объёму часть воздуха не вступала в реакцию, оставаясь неизменной. Это был уже чёткий ориентир. Рамзай изменил этот опыт, связав кислород с помощью меди в оксид меди (II), а азот — магнием в нитрид магния. «В остатке», как и у Кавендиша, оказалась небольшая часть исходного объёма воздуха. Но «личность» нового газа так и не была установлена.
Газ вёл себя парадоксально: он не вступал в реакции с хлором, металлами, кислотами, щелочами, т. е. был абсолютно химически инертен. И ещё одна неожиданность: Рамзай доказал, что его молекула состоит из одного атома, а до той поры одноатомные газы были неизвестны.
12 августа 1894 г. Рэлей выступил с докладом о новом газе в Британской ассоциации содействия науке. А позже новый элемент был назван аргоном (от *греч.* «аргос» — «ленивый», «безразличный»).
Этому сообщению поверили далеко не все химики, усомнился в нём и сам Менделеев. Периодическая система элементов являла собой удивительно целостное строение: открытие аргона, казалось, могло привести к тому, что всё её «здание» рухнет. Атомная масса газа (39,9) указывала ему место между калием (39,1) и кальцием (40,1). Но в этой части таблицы все клетки были давно заняты. Авторы открытия, горячие сторонники периодического закона, тоже не испытывали особого торжества. Аргон не имел в таблице аналогов, и вообще ему не находилось места в периодической системе: ну куда можно поместить элемент, лишённый химических свойств?
Ответ на этот вопрос пришёл не сразу. Прежде всего вспомнили об открытии, которое сделали почти одновременно, в 1868 г., два астронома — француз Пьер Жюль Сезар Жансен и англичанин Джозеф Нор-



Свечение стеклянных трубок, заполненных инертными газами. Гелий дает жёлтое свечение, неон — красное, аргон — голубое, криптон — зелёное.

ман Локьер. Эти учёные с помощью недавно изобретённого прибора — спектроскопа изучали спектр солнечных протуберанцев и обнаружили в нём жёлтую линию, принадлежащую новому элементу. Но официальное признание он получил лишь четверть века спустя. Это случилось только после того как гелий (так его назвали в честь греческого бога Солнца Гелиоса) открыли на Земле.
В 1895 г. Рамзай при обработке очень редкого минерала клевеита $nUO_3 \cdot mUO_2 \cdot xPbO$ серной кислотой обнаружил газ, спектральный анализ которого показал, что это «земной» гелий. Как установили позже, гелий непрерывно образуется в минерале в результате радиоактивного распада урана.
Теперь уже двум элементам не было места в периодической системе: аргону и гелию. После длительных дискуссий Менделеев и Рамзай пришли к выводу, что инертным, т. е. лишённым химических свойств, газам надо отвести отдельную, так называемую нулевую группу между галогенами и щелочными металлами.

В надежде отыскать остальные инертные газы Рамзай вернулся к изучению воздуха. Следующий инертный газ выделили в 1898 г. «методом исключения», после того как кислород, азот и все более тяжёлые компоненты воздуха были превращены в жидкость. Оставшийся газ собрали, поместили в разрядную трубку, пропустили через неё электрический ток, и трубка вспыхнула ярким красно-оранжевым светом. Элементу дали незамысловатое название «неон», что в переводе с греческого означает «новый».

В том же году Рамзай выделил из жидкого воздуха (предварительно удалив кислород, азот и аргон) смесь, в которой спектральным методом были открыты ещё два газа: криптон («скрытый», «секретный») и ксенон («чуждый», «необычный»). Таким образом, к лету 1898 г. оказались известны пять благородных газов.

За исследования в области инертных газов Рэлей и Рамзай были удостоены Нобелевской премии.

Рамзая, открывшего пять элементов, вполне можно сравнить с золотоискателем, которому фантастически повезло — он напал на «золотую жилу». Однако этот великий учёный вложил в её разработку колоссальный труд и ювелирное искусство. За два года работы он получил всего 300 мл ксенона, для чего пришлось переработать 77,5 млн. литров воздуха, т. е. 100 тонн!

В 1899 г. тогда ещё молодой английский физик Эрнест Резерфорд обнаружил, что радиоактивный распад тория сопровождается выделением неизвестного газа. Это оказался последний представитель «благородного семейства». Впоследствии новый элемент получил название «радон», в честь своего непосредственного «ядерного предтечи» радия.

Чтобы дать наглядное представление о содержании благородных газов в земной атмосфере, отметим, что 1 $м^3$ (1000 л) воздуха включает 9,3 л Ar, 18 мл Ne, 4,6 мл He, 1,1 мл Kr, 0,086 мл Xe и лишь $6 \cdot 10^{-16}$ мл радиоактивного радона. Если бы молекулы воздуха были видимы и проходили перед наблюдателем по одной в секунду, то молекула аргона появлялась бы в среднем каждые две минуты, криптона — один раз в десять дней, молекулу ксенона пришлось бы дожидаться четыре месяца, а молекулу радона — 50 триллионов лет! Однако абсолютное количество благородных газов в атмосфере огромно. Только ксенона в ней содержится 430 млн. тонн.



Солнечная корона во время полного солнечного затмения.

* При радиоактивном распаде $^{232}_{90}Th$ образуется изотоп радона $^{220}_{86}Rn$ ($T_{1/2}$ = 55,6 с), который раньше называли тороном (Tn).

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТА — НА ОДНОЙ СТРАНИЦЕ

После открытия фторидов ксенона были получены и другие соединения этого элемента, в том числе оксиды, кислоты и их соли. Однако фториды оказались наиболее устойчивыми, и их свойства удалось детально изучить.

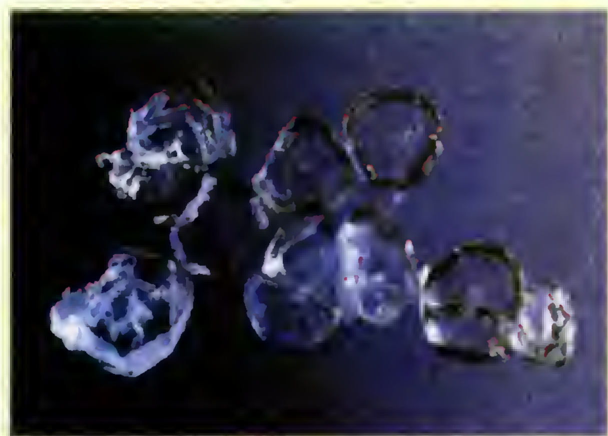
Известно три фторида ксенона: XeF_2, XeF_4, XeF_6. Все они представляют собой легкоплавкие бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом, состоящие из молекул.

Соединение	$t_{пл}$, °C	Строение молекулы
XeF_2	140	F—Xe—F
XeF_4	114	F F Xe F F
XeF_6	48	F F F Xe F F F

Фториды ксенона являются энергичными окислителями. Фторид ксенона(П), например, активно окисляет воду: $2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe^0 + O^0_2 + 4HF$, переводит Cl^- в Cl2, Mn^{2+} в MnO^-_4.

При гидролизе гексафторида ксенона XeF_6 может быть получен неустойчивый оксид ксенона (VI) XeO_3:$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$. Это твёрдое бесцветное взрывоопасное вещество, ангидрид ксеноновой кислоты H_2XeO_4. Исследователи, испытавшие на собственном опыте взрывы соединений благородных газов, сходятся на том, что по чувствительности к детонации XeO_3 сравним с иодистым азотом, а по силе взрыва — с тринитротолуолом. Звук взрыва очень резкий. Взрыв 25 мг XeO_3 вызывает звон в ушах в течение получаса.

Получен также и высший оксид ксенона — XeO_4. В обычных условиях это газ, который разлагается на Xe, O_2 и XeO_3 В твёрдом виде XeO_4 взрывается уже при -40 °C.



Кристаллы XeF_4.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

После открытия инертных газов и создания «нулевой группы» периодическая система элементов приобрела более законченный вид.

С развитием представлений об электронном строении атомов стало ясно, что инертные газы имеют целиком заполненные *s*- и *p*-подуровни. На единственном электронном уровне атома гелия располагаются два электрона ($1s^2$), а остальные представители группы являются *p*-элементами, и у них на внешнем электронном уровне находятся по восемь электронов (ns^2np^6 где *n* — номер периода). Поэтому с точки зрения электронного строения неон и более тяжёлые газы следует поместить в главную подгруппу VIII группы. Гелий можно было бы отнести к *s*-элементам и формально поставить в группу IIA Однако он настолько непохож по свойствам на элементы II группы: бериллий, магний и другие, что его оставили в VIII группе вместе с подобными ему газами.

Все электроны в атомах гелия, неона и аргона очень прочно связаны с ядром, поэтому эти элементы не вступают в химические реакции. Энергия же *p*-орбиталей криптона, ксенона и радона позволяет им быть донорами *p*-электронов при образовании химических связей с наиболее электроотрицательными элементами — фтором, кислородом. Недаром учёные отказались от прежнего названия «инертные» и сейчас именуют эту подгруппу благородными газами.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Долгое время считалось, что инертные газы не вступают в химические реакции. Однако в 1962 г. канадский химик Нил Бартлетт при нагревании смеси ксенона с сильным окислителем — гексафторидом платины PtF_6 получил жёлтое кристаллическое вещество состава $XePtF_6$.

После публикации результатов Бартлетта за один год удалось синтезировать фториды ксенона — XeF_2,



Кристаллы XeF_2. Это вещество получают нагреванием смеси ксенона с фтором при 400 °С. Хранят дифторид ксенона в тефлоновых контейнерах.

XeF_4, XeF_6 — и исследовать их строение и свойства.

К концу XX столетия число полученных соединений ксенона превысило сотню, соединений криптона — уже более двух десятков, среди них KrF_2, KrF_4, соли криптоновой кислоты H_2KClO_4. Самым химически активным должен быть радон, но он слишком нестабилен, и синтезировано всего несколько сто соединений. Теперь очередь за аргоном. Для него пока известны только соединения включения, например клатрат $Ar \cdot 6H_2O$ (гидрат аргона), где аргон не образует химической связи, а включён в кристаллическую решётку льда.

Что же касается гелия и неона, то они, надо полагать, навсегда останутся непоколебимыми в своём «благородстве».

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Все элементы VIII*A* группы представляют собой одноатомные газы, которые только при очень низких температурах могут быть переведены в жидкое и твёрдое состояние.

Интересно, что температуры кипения и плавления каждого газа различаются всего лишь на несколько градусов. Это объясняется слабым межмолекулярным взаимодействием как в жидкой, так и в твёрдой фазе.

Гелий обладает самой низкой температурой кипения и плавления. Перевести его в твёрдое состояние удаётся только при давлении порядка $25 \cdot 10^5$Па.

Жидкий гелий впервые получил в 1908 г. нидерландский физик Хейке Камерлинг-Оннес, удостоенный за это Нобелевской премии (1913 г.).

В 1938 г. выдающийся советский физик Пётр Леонидович Капица (1894—1984) установил, что при температурах ниже 2,17 К (-271 °С) жидкий гелий не обладает вязкостью, т. е. становится сверхтекучим. В таком состоянии теплопроводность гелия в миллион раз больше, чем при 4 К (-269 °С). За открытие и исследование этого явления учёному в 1978 г. была присуждена Нобелевская премия, а в 1962 г. Нобелевскую премию получил Лев Давидович Ландау, давший теоретическое обоснование явления сверхтекучести. Сверхтекучесть жидкого гелия позволит использовать его в будущем для создания сверхпроводящих электромагнитов.

Гелий получают не из воздуха, а из природного газа: в нём содержание гелия может достигать нескольких процентов, а это в тысячу раз больше, чем в атмосфере.
Остальные благородные газы выделяют путём низкотемпературной фракционной разгонки жидкого воздуха. Ксенон образуется в реакторах в результате распада ядерного горючего.
Поскольку гелий обладает низкой плотностью (в семь раз меньше плотности воздуха) и негорюч, им заполняют метеорологические шары-



Нил Бартлетт.

Физические константы	Благородные газы					
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Температура плавления, °C	−271	−249	−189	−157	−112	−71
Температура кипения, °C	−269	−246	−186	−153	−108	−62
Растворимость в воде при 0 °C, см³/л	10	14	52	99	203	510
Свечение в разряде	жёлтое	оранжевое	голубое (красное)	зелёное	фиолетовое	белое



Аэростат «Кан-40», наполненный гелием.

зонды, аэростаты, дирижабли. Жидкий гелий используется для создания низких температур, близких к абсолютному нулю.
Аргон служит для создания инертной атмосферы в металлургических процессах, в химическом производстве, при электросварке. Криптон и ксенон используются для заполнения ламп накаливания и в производстве источников света высокой мощности. Газоразрядные лампы, заполняемые неоном, раньше применялись в рекламе, но в последнее время на смену им пришли люминесцентные лампы.

В целом промышленное значение благородных газов, несомненно, уступает той роли, которую они сыграли в развитии периодического закона, создании фундаментальной теории химической связи и химической реакционной способности.

ХИМИЧЕСКИЕ СТОИКИ. Ti, Zr, Hf

ТИТАН

Ещё в начале XX в. никто не предполагал, что через каких-нибудь 30—50 лег малоизвестный металл титан войдёт в число самых важных конструкционных материалов и сплавов, используемых в современной технике. Однако всё по порядку. Хотя минералы титана — рутил TiO_2 и ильменит $FeTiO_3$ широко распространены в природе, этот элемент долгие годы оказывался «в тени», его соединения не являлись предметом специальных
исследований. Лишь в 1795 г. известный немецкий химик Мартин Клапрот выделил титан из рутила. Новооткрытый элемент был назван в честь титанов — сыновей Урана (Неба) и Геи



Титан, очищенный методом иодидного рафинирования.

ТИТАН В ПРИРОДЕ

Титан входит в десятку самых распространённых элементов земной коры, в почвах и горных породах его обычно от 0,5 до 1,5%. Однако некоторые местности особенно богаты титаном. Так, на острове Святой Елены, «где угасал Наполеон», содержание этого элемента достигает 2,5%. Самые же богатые титаном почвы — краснозёмы двух островов Западного Самоа в Тихом океане: в них титана до 12%! Будь этот регион поближе к промышленно развитым странам, вероятно, открытие столь распространённого элемента состоялось бы намного раньше.

По сравнению с другими часто встречающимися металлами титан дороже, поскольку его очень сложно извлекать из руд: он исключительно прочно связан с кислородом.

Как и все наиболее распространённые элементы, титан неизбежно присутствует в живых организмах. У взрослого человека в селезёнке, надпочечниках и щитовидной железе содержится примерно 20 мг Ti. Однако его роль в точности пока не выяснена. Твёрдо установлено, что этот элемент совершенно неядовит. В медицинской литературе описан случай, когда человек съел почти полкилограмма TiO_2 — и никаких последствий. Из этого количества диоксида титана можно было бы приготовить целую банку первоклассных белил.

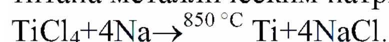
ТИТАНОВАЯ «ПОЗОЛОТА»

Современные наука и техника нередко нуждаются в сверхвысоком вакууме, который не могут создать обычные ртутные насосы. И тут выручает титан, обладающий способностью прочно связываться с основными компонентами воздуха. В камере титан реагирует с содержащимся в воздухе кислородом и азотом, связывая их в оксид TiO_2 и нитрид TiN_x (где $0{,}58<x<1{,}00$), что и создаёт сверхвысокий вакуум,

Это же свойство титана используют для удаления кислорода и азота из стали с целью повышения её качества. Но особенно перспективным оказалось применение тонких покрытий из нитрила титана — одного из самых прочных химических соединений. Используя современные технологии (в том числе лазерные), вещество наносят слоем толщиной всего 2— 3 мкм на поверхность, которую надо сделать твёрдой и износоустойчивой. Покрытые нитридом титана инструменты из быстрорежущей стали

(резцы, свёрла, фрезы) и служат дольше, и повышают производительность труда. А выглядят они точь-в-точь как позолоченные — ведь цвет нитрида титана почти такой же, как и у золота.
Нитридные покрытия используются всё шире, например для зубных коронок, «золочения» куполов. Так, купола храма Христа Спасителя в Москве почти полностью покрыты нитридом титана, который отличается чуть более красноватым цветом в сравнении с находящимися неподалёку позолоченными куполами кремлёвских соборов.





Храм Христа Спасителя. Москва.

(Земли), низверженных Зевсом в царство тьмы. В 1910 г. металлический титан чистотой 99 % удалось получить американскому исследователю Майклу Хантеру при восстановлении тетрахлорида титана металлическим натрием:

$TiCl_4+4Na \xrightarrow{850\ ^\circ C} Ti+4NaCl$.

Изучив свойства полученного металла, Хантер пришёл к выводу, что большого будущего у титана нет —- он слишком хрупок и непригоден к механической обработке. Прошло ещё 15 лет, и два нидерландских химика, А. ван Аркель и И. де Бур, открыли новый способ получения тугоплавких металлов высокой степени чистоты. Они нагревали титан с небольшим количеством иода в специальном приборе. Образующийся тетраиодид титана TiI_4 подвергался термическому разложению в вакууме, выделяющийся при этом титан конденсировался на раскалённой вольфрамовой нити, а освобождающийся иод вступал в реакцию с новой порцией титана, вновь образуя иодид. Титан, очищенный иодидным методом, содержал всего 0,05% примесей, и его свойства разительно отличались от тех, которые описал Хантер.

Как оказалось, чистый титан обладает невероятной пластичностью — из него можно получить тончайшую фольгу. По прочности титан превосходит железо (при вдвое меньшей плотности), а его коррозионная стойкость исключительно высока — металл можно хранить в морской воде. Наконец, титан тугоплавок ($t_{пл}$=1668 °С). Благодаря этим замечательным механическим свойствам он стал незаменимым конструкционным материалом. Титан составляет основу большинства сплавов, используемых в судостроении, авиационной, космической и ядерной технике.

Распространённость титана в земной коре очень велика (0,63% атомных), и хотя производство его обходится недёшево, нет сомнений в том, что титан — металл не только нашего времени, но и будущего.

ХИМИЯ ТИТАНА

Хотя прочная оксидная плёнка надёжно защищает титан от окисления, он довольно легко растворяется в плавиковой и концентрированной соляной кислотах: $Ti+6HF=H_2TiF_6+2H_2$; $2Ti+6HCl=2TiCl_3+3H_2$.

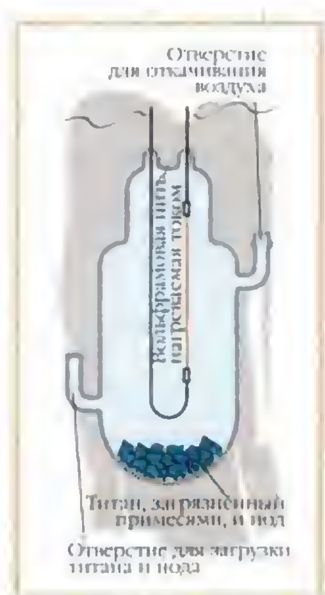


Схема установки для очистки титана методом иодидного рафинирования.
253

ТИТАН И КОРРОЗИЯ

Поразительна химическая стойкость чистого титана, нередко она более высокая, чем у благородных металлов. На титан, например, не действуют хлорная вода, смесь концентрированных азотной и серной кислот и даже царская водка (золото во всех этих жидкостях растворяется). Объясняется это тем, что уже при обычных условиях на поверхности титана образуется прочная защитная плёнка оксида; под действием же окислителей она становится ещё толще и прочнее.

Исключительно стоек титан и к коррозии. Если в морскую воду погрузить пластинки из алюминия, монеля (медно-никелевого сплава, который используется для чеканки монет), нержавеющей стали и титана толщиной 1 мм, их судьбы окажутся разными. Алюминиевая пластинка уже через несколько дней покроется серыми пятнами (точечная коррозия), а через пять месяцев разрушится. Монелевая — станет тёмно-зелёной из-за взаимодействия меди и никеля с агрессивной морской водой, а примерно год спустя её постигнет судьба алюминиевой. Стальная пластинка продержится года четыре, постепенно покрываясь ржавыми пятнами. Кстати, ракушки и водоросли заметно ускоряют разрушение стали. Титановая же пластинка даже через тысячу лет (!) останется почти невредимой: коррозия проникнет в неё всего на 0,02 мм. В этом отношении титан по стойкости не уступает платине.

Но и у титана есть своя «ахиллесова пята» — он очень «боится» соединений фтора. Во фтороводородной (плавиковой) кислоте обычно стойкий металл растворяется чуть ли не так же быстро, как магниевая стружка в соляной кислоте.

ЦИРКОНИЙ В ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКЕ

Очень чистый цирконий обладает замечательными свойствами — он жаропрочен, тугоплавок, устойчив к кислотам. Из него изготовляют многие ответственные детали: от кислотостойких клапанов в аппаратах для химической промышленности до скобок и пластин, которыми скрепляют кости при хирургических операциях. Но прежде всего это важнейший конструкционный материал, необходимый при строительстве ядерных реакторов. Цирконий отличается низкой теплопроводностью, большой механической прочностью и стойкостью к коррозии, а главное — не задерживает нейтроны, высвобождающиеся в реакции деления атомных ядер и, следовательно, не мешает протеканию реакции расщепления ядерного топлива на АЭС. Конкурентом циркония в этом отношении мог бы стать магний, но он легкоплавок и к тому же быстро окисляется кислородом воздуха.

При использовании циркония возникли совершенно другие проблемы. В природе цирконий неразлучен со своим верным спутником гафнием: в любой циркониевой руде содержание гафния колеблется от 0,5 до 3 %. Но уже 0,5-процентная примесь гафния делает цирконий непригодным для применения в ядерной технике, поскольку гафний захватывает нейтроны в 500 раз интенсивнее циркония. Из гафния делают стержни, замедляющие и даже полностью прекращающие ядерную реакцию деления. Проблему отделения циркония от гафния учёным удалось решить, но при этом цена циркония (чистотой 99,7 %) возросла в десятки раз. Тем не менее замены цирконию нет, и сейчас ежегодно до 10 тыс. тонн этого металла идёт на нужды ядерной техники.



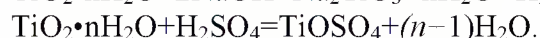
При восстановлении цинком соединений титана (IV) образуется фиолетовый раствор соли титана (III): $2TiOSO_4+Zn+2H_2SO_4= Ti_2(SO_4)_3+ZnSO_4+2H_2O$, из которого добавлением щёлочи может быть осаждён гидроксид $Ti(OH)_3$ (справа).

Свойства титана удивительным образом изменяются при высоких температурах. Нагретый до 800 — 1000 °С, он реагирует не только с галогенами и кислородом, но и с бором, серой, углеродом и даже азотом, образуя твёрдые и хрупкие соединения, примеси которых сильно ухудшают механические свойства металла.

В соединениях титан проявляет, как правило, две степени окисления: +3 и +4. Белый тугоплавкий ($t_{пл}$=1870 °С) порошок оксида титана (IV) TiO_2, получается при сгорании титана в атмосфере кислорода. Прокалённый при высокой температуре TiO_2 химически инертен и используется для приготовления титановых белил. Свежеосаждённый TiO_2 проявляет свойства амфотерного оксида — растворяется в концентрированных щелочах и сильных кислотах с образованием бесцветных растворов титанатов и солей титанила TiO^{2+}:



$TiO_2 \cdot nH_2O+2NaOH=Na_2TiO_3 \cdot nH_2O-H_2O$



$TiO_2 \cdot nH_2O+H_2SO_4=TiOSO_4+(n-1)H_2O$.

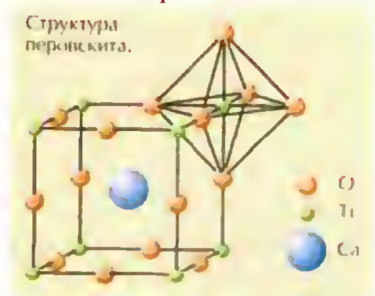
При спекании TiO_2 с оксидом, пероксидом или карбонатом щелочного или щёлочноземельного металла образуются безводные титанаты:

ПЕРОВСКИТЫ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

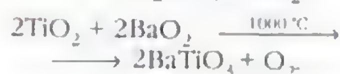
Титанат кальция $CaTiO_3$ встречается в природе в виде довольно редкого минерала, который назван перовскитом в честь русского геолога и политического деятеля XIX в. графа Л. А. Перовского. Впоследствии огромный класс соединений, обладающих схожей структурой, стали именовать перовскитами или перовскитоподобными веществами.

Наиболее изученное перовскитоподобное вещество — титанат бария $BaTiO_3$. В его кристаллической решётке атомы титана под действием электрического поля способны смещаться со своих позиций. Это приводит к сильной поляризации всего кристалла. На таком эффекте основано использование титаната бария и родственных соединений для преобразования механической энергии сжатия в электрическую. Такие вещества называются *пьезоэлектриками* (от *греч.* «пьезо» — «давлю»). Пьезоэлектрики применяются в преобразователях и стабилизаторах частот, эхолокаторах и

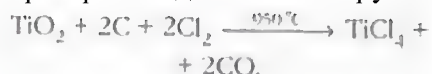
генераторах ультразвуковых колебаний. Однако их применение часто ограничивается комнатной темпера-
турой. Лишь немногие из них, например цирконат свинца $PbZrO_3$, способны сохранять пьезоэлектрические свойства при нагревании до 300 °С.







Титанат бария $BaTiO_3$ ($t_{пл}$=1705°С) проявляет свойства пьезоэлектрика и используется в технике.
При производстве титана рутил TiO_2, переводят в хлорид $TiCl_4$ нагреванием с углём в токе хлора:



Тетрахлорид титана TiO_4 — летучая бесцветная жидкость ($t_{пл}$=-24 °С, $t_{кип}$=136°С), легко гидролизующаяся водой. Для получения металла её восстанавливают натрием или магнием в атмосфере аргона. Такой способ производства титана гораздо проще, нежели прямое восстановление рутила. Водные растворы соединений трёхвалентного титана окрашены в фиолетовый цвет. В инертной атмосфере они устойчивы, но кислород воздуха медленно окисляет их до производных Ti (IV). При действии щелочей на соли Ti (III) образуется пурпурный осадок гидроксида $Ti(OH)_3$.

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Вместе с титаном в состав побочной подгруппы IV группы входят цирконий и гафний. Цирконий был открыт



Цирконий, очищенный методом иодидного рафинирования.



Порошок циркония ярко вспыхивает в пламени, образуя целый сноп искр. Продуктом этой реакции является оксид ZrO_2: $Zr+O_2=ZrO_2$. Мельчайшая циркониевая пыль пирофорна, т. е. самовоспламеняется на воздухе.

ЦИРКОНИЙ И ЦИРКОН

Зелёные, густо-красные и золотисто-жёлтые кристаллы силиката циркония $ZrSiO_4$ издавна ценились как красивые драгоценные камни — цирконы, или гиацинты.

Не менее известна кубическая модификация бесцветного диоксида циркония ZrO_2 под названием фианит (от аббревиатуры ФИАН — Физический институт Академии наук, где в 1973 г. впервые было получено это соединение). Его кристаллы на первый взгляд трудно отличить от алмазов. Фианиты хорошо полируются, достаточно тверды — по 10-балльной шкале их твёрдость доходит до 8,5, уступая только корунду (9) и алмазу (10).

Получить фианиты было непросто. Переход оксида ZrO_2 в кубическую форму совершается лишь при очень высокой температуре (2300 °С). Однако при охлаждении кристаллическая структура вещества изменяется, и остывший до комнатной температуры кристалл представляет собой не красивый самоцвет, а невзрачный камешек. Чтобы сохранить кубическую структуру кристаллов ZrO_2 и при низких температурах, в него перед нагревом вводят специальные стабилизирующие добавки — оксиды магния, иттрия или кальция. Так что сверкающий в перстне камень вполне может иметь такую необычную формулу: $Zr_{0,842}Y_{0,158}O_{1,92}$. Меняя состав исходной смеси и условия роста кристаллов, получают фианиты жёлтого, красного, сиреневого, коричневого и других цветов. Но наиболее популярны похожие на алмаз почти бесцветные кристаллы с чуть желтоватым оттенком.

В отличие от цирконов и фианитов, металлический цирконий мало известен широкой публике. Даже спустя столетие после его открытия он не находил никакого применения, из-за того что люди не знали подходящих способов его очистки. И только в 20-х гг. XX в. для получения чистого циркония был использован так называемый галогенный цикл, предложенный американским физикохимиком Ирвингом

Ленгмюром (1881—1957). Метод довольно прост. При нагревании смеси циркония с иодом примерно до 600 °С образуются пары тетраиодида циркония ZrI_4, которые затем пропускают над раскалённой до 1400 °С циркониевой нитью (чистый металл плавится при 1855 °С). Соприкасаясь с ней, тетраиодид разлагается, металлический цирконий осаждается на нити, а пары иода снова реагируют с неочищенным металлом. Если реакцию разложения паров ZrI_4 проводить медленно, вырастают большие красивые кристаллы циркония. Галогенный цикл используют для очистки различных металлов: титана, меди, никеля, железа, хрома, гафния, ванадия, ниобия, тантала и др. По этому принципу

устроены так называемые галогенные лампы. В них вводят небольшое количество иода или брома, и с помощью этих веществ вольфрам, испарившийся со спирали и осевший на внутренней поверхности колбы лампы из кварцевого стекла, снова переносится на спираль.



Фианиты.

М. Клапротом за несколько лет до титана — в 1789 г. Название ему дали по минералу циркону. Цирконий — не редкий, но рассеянный элемент. В земной коре его больше, чем меди, олова или цинка, однако распылённость циркония настолько велика, что его применение долгое время оставалось ограниченным из-за очень высокой стоимости производства.

Ещё более рассеянным элементом оказался гафний. Его открыли голландец Дирк Костер (1889—1950) и венгр Дьёрдь Хевеши (1885—1966) в 1923 г. в виде примеси к цирконию. Гафний назвали в честь древнего наименования Копенгагена — Гафниа, хотя вначале для него предлагали имя «даний».

Химия циркония и гафния в целом похожа на химию титана. Следует отметить два основных отличия. Первое: для этих двух металлов характерна только одна степень окисления (+4). Второе: цирконий и гафний ещё более инертны, чем титан. Растворить их можно лишь в смеси плавиковой и концентрированной азотной кислот:



$Zr+4HNO_3+7HF=H_3ZrF_7+4NO_2+4H_2O$.

В этой реакции азотная кислота является окислителем, а плавиковая связывает ионы металла в прочный комплекс. При взаимодействии циркония

*Цирконий и гафний представляют собой серебристо-белые твёрдые тугоплавкие металлы (температуры плавления 1855 и 2220 °С соответственно), не тускнеющие на воздухе.

с иодом образуется иодид циркония ZrI_4 — жёлтое кристаллическое вещество, легко возгоняющееся при температуре около 430 °С.

Оксид ZrO_2 очень тугоплавок ($t_{пл}$=2700 °С) и инертен при высоких температурах. С добавками оксидов иттрия или кальция его применяют как огнеупорный материал, используют в производстве защитных плёночных покрытий, а также тугоплавких и прочных стёкол.

ЭЛЕМЕНТЫ С МИФИЧЕСКИМИ ИМЕНАМИ, V, Nb, Ta

Много ли известно химических элементов, которые были открыты дважды? И уж совсем удивительно, что все три элемента подгруппы — ванадий, ниобий и тантал — носят имена мифологических персонажей.

В 1801 г. мексиканский геолог и минералог Андрес Мануэль дель Рио (1765—1849) нашёл в свинцовой руде примесь неизвестного элемента. Он назвал его эритронием (от *греч.* «эритрос» — «красный»). Вскоре учёный пришёл к ошибочному выводу, что обнаруженное им вещество не содержит новый элемент, а является смесью железа и хрома, и отказался от своего открытия.

В 1830 г. шведский химик Нильс Габриэль Сефстрём (1787—1845) из отходов производства железа выделил соединения нового элемента, соли которого обладали красивой окраской. В честь древнескандинавской богини красоты Ванадис учёный назвал элемент ванадием. И только в 1869 г. английский химик Генри Энфилд Роско взаимодействием хлорида ванадия(Ш) с водородом получил металл, исследовал его свойства и убедился в том, что ванадий идентичен эритронию дель Рио.

Похожая история произошла с ниобием. В начале XIX в. почти одновременно были открыты и описаны два новых элемента: англичанином Чарлзом Хатчетом (1765—1847) — Колумбий, а шведом Андерсом Экебергом (1767—1813) — тантал. Свойства этих элементов оказались столь схожи, что их приняли за один и стали называть танталом. А в 1844 г. немецкий химик Генрих Розе (1795—1864), исследуя минералы, найденные в Баварии, доказал, что существуют два разных элемента с очень похожими свойствами. Чтобы подчеркнуть их «родство», он назвал второй элемент ниобием в честь Ниобы — дочери героя греческой мифологии Тантала. Интересно, что в США ниобий долгое время продолжали называть колумбием Cb.

ВАНАДИЙ:

КОГДА ИНЕРТНОСТЬ — ДОСТОИНСТВО

Ванадий — твёрдый и тугоплавкий металл ($t_{пл}$=1915 °С), химически довольно инертный. Его можно растворить лишь в горячей концентрированной серной или азотной кислоте, царской водке. Именно инертность обеспечила этому металлу широкое применение. Сплав ванадия и никеля, обладающий механическими свойствами стали, многократно превосходит её по химической стойкости. Поэтому его



Металлический ванадий.

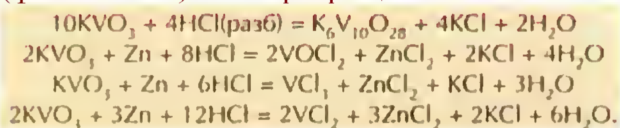


Миф о Тантале. Французский лубок. XVIII в. Тантал — сын Зевса и Плуто. За разглашение тайны богов он был жестоко наказан: Тантал находился по шею в воде, но не мог напиться —

как только он наклонял голову, вода отступала. Чтобы утолить голод, Тантал тянулся к плодам, но деревья поднимали ветви.

А ЕЩЁ НАЗЫВАЛИ ВАНАДИЙ ПАНХРОМОМ

При восстановлении раствора ванадата цинком в кислой среде происходит последовательная смена цветов: VO_3^- (бесцветный) $\rightarrow V_{10}O^{6-}_{28}$ (жёлто-оранжевый) $\rightarrow VO^{2+}$ (синий) $\rightarrow V^{3+}$ (зелёный) $\rightarrow V^{2+}$ (фиолетовый). Эти превращения можно описать уравнениями:



$$10KVO_3 + 4HCl(разб) = K_6V_{10}O_{28} + 4KCl + 2H_2O$$
$$2KVO_3 + Zn + 8HCl = 2VOCl_2 + ZnCl_2 + 2KCl + 4H_2O$$
$$KVO_3 + Zn + 6HCl = VCl_3 + ZnCl_2 + KCl + 3H_2O$$
$$2KVO_3 + 3Zn + 12HCl = 2VCl_2 + 3ZnCl_2 + 2KCl + 6H_2O.$$

Разнообразные ярко окрашенные соли ванадия были известны учёным с момента открытия этого элемента, поэтому помимо ванадия и эритрония его называли панхромом, т. е. многоцветным.



Соли ванадия: сульфат ванадила $VOSO_4$, ванадат натрия $NaVO_3$ и двойной сульфат ванадия (III)-аммония $V2(SO_4)_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$.



Раствор ванадата натрия $NaVO_3$ (1), раствор $NaVO_3$, подкисленный соляной кислотой (2) и продукты его восстановления цинком: $VOCl_2$ (3), VCl_3 (4), VCl_2 (5).

используют для изготовления деталей механизмов, работающих в агрессивных средах.

Ещё большее применение находит феррованадий — сплав ванадия с железом, содержащий до 30 % ванадия. Он сравнительно дёшев и может легко заменять сталь при создании коррозионно-стойких изделий. Даже небольшое (до 1%) содержание ванадия в стали повышает её упругость примерно в два раза!

Химически чистый ванадий получают при восстановлении оксида кальцием: $V_2O_5+5Ca=2V+5CaO$.

Ванадий проявляет большое разнообразие степеней окисления: от +2 до +5. Высший оксид ванадия V_2O_5 — вещество жёлто-оранжевого цвета. Соответствующая ему кислота существует только в растворах. Он реагирует с горячими щелочами: $V_2O_5+2KOH=2KVO_3+H_2O$, при этом образуются соли ванадиевой кислоты — ванадаты. Восстановлением V_2O_5 получают низшие оксиды ванадия: $3V_2O_5+2NH_3=6VO_2+3H_2O+N_2$; $V_2O_5+2H_2=V_2O_3+2H_2O$.

Оксид VO_2 проявляет и кислотные, и основные свойства. При реакции с кислотами образуются соли катиона ванадила VO^{2+}: $VO_2+H_2SO_4=VOSO_4+H_2O$. Их окраска напоминает цвет медного купороса.

ТАНТАЛ
И ДОЧЬ ЕГО НИОБА

Ниобий и тантал отличаются редкостной химической инертностью: для растворения этих металлов требуется смесь плавиковой и концентрированной азотной кислот. Любопытно, что подобный процесс аналогичен растворению циркония или гафния: азотная кислота окисляет металл, а пла-

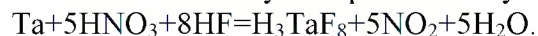


Оксид ванадия (V) V_2O_5 (слева) и оксид ванадия (IV) VO_2.



Ниобий (монокристалл и фольга), оксид тантала (V) Ta_2O_5, хлорид тантала (V) $TaCl_5$, тантал (монокристалл и фольга).

виковая способствует образованию устойчивых фторидных комплексов:



$Ta+5HNO_3+8HF=H_3TaF_8+5NO_2+5H_2O$.

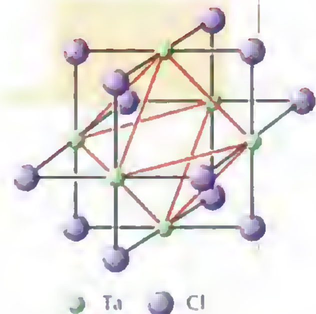
Устойчивость ниобия и тантала по отношению к щелочным средам не имеет аналогов среди других металлов. Температура плавления тантала около 3000 °C; танталовые тигли легко выдерживают даже металлотермические реакции, в которых выделяется столько теплоты, что плавятся оксиды металлов! Химически чистые металлы используют в качестве добавок к специальным сортам сталей. В частности, ниобий, добавленный в сталь, предотвращает интеркристаллическую коррозию, которая в первую очередь поражает сварочные швы. Ниобиевые нити используют в медицине для сшивания повреждённых сухожилий и кровеносных сосудов.

Для ниобия и тантала наиболее характерна степень окисления +5. Высшие оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 — жаропрочные и химически инертные вещества, однако при высоких температурах (до 1000 °C) они реагируют

КЛАСТЕРЫ

Кластеры *(англ.* cluster — «гроздь») — это соединения, в которых несколько атомов металла объединены в «гроздь», т. е. связаны друг с другом химической связью. Если формально рассчитать степень окисления металла в кластерном соединении, то часто выходит дробное число. Например, ещё в начале XX в. было получено вещество состава Ta_6Cl_{14}•$7H_2O$, в котором формальная степень

окисления тантала равна 2,33. Позже удалось установить, что основной структурной единицей этого соединения является катион $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$.
с расплавленными щелочами, образуя соли — ниобаты (например, $KNbO_3$) и танталаты ($KTaO_3$).
Среди соединений ниобия низших степеней окисления наибольший интерес представляют германид ниобия Nb_3Ge — вещество, сохраняющее сверхпроводимость вплоть до 24,5 К (что уступает только сверхпроводникам на основе керамик и некоторым производным фуллерена C_{60}), и карбид ниобия NbC — термостойкое и пластичное вещество золотистого цвета, применяемое для создания прочных и в то же время красивых защитных покрытий.



Строение катиона $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$.

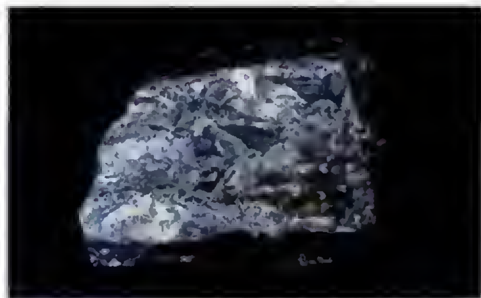
СЕКРЕТЫ БЕССМЕРТНЫХ СПЛАВОВ, Cr, Mo, W

Все три металла побочной подгруппы VI группы — хром, молибден и вольфрам — были открыты один за другим в конце XVIII в.

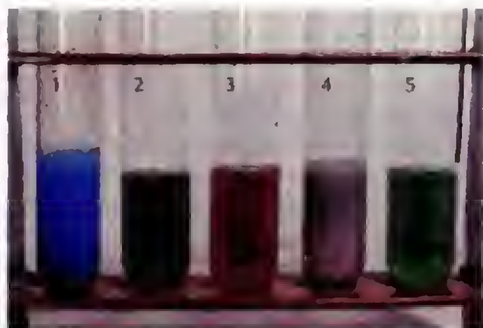
ХРОМ

Хром обнаружил в 1766 г. в «красной свинцовой руде» (минерале крокоите $PbCrO_4$), привезённой с Урала, русский минералог И. Г. Леман. А в свободном виде металл впервые выделил в 1797 г. французский химик Луи Никола Воклен.

Хром — довольно распространённый элемент. В земной коре его содержится примерно столько же, сколько хлора и ванадия, — 0,02%. Среди минералов хрома преобладает хромовый железняк, или хромит, $FeCr_2O_4$. При его восстановлении углём образуется феррохром — сплав хрома с железом: $FeCr_2O_4+4C=Fe+2Cr+4CO$. Для получения чистого металла хромистый железняк очищают от железа,



Хром — серебристо-белый металл, твёрдый и тугоплавкий ($t_{пл}$=1890 °С). При комнатной температуре он не окисляется на воздухе. Слиток металла устойчив к окислению даже при повышенной температуре, в то время как порошок хрома сгорает на воздухе уже при 300 °С, образуя зелёный оксид хрома (III) Cr_2O_3.



Окраска соединений хрома:
1 — $CrCl_2$;
2 — $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$;
3 — $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$;
4 — $Cr(OH)$;
5 — $Na_3[Cr(OH)_6]$.



Растворы хромата (слева) и дихромата калия легко переходят друг в друга при изменении кислотности среды.

переводя хром в высшую степень окисления (+6), и лишь затем восстанавливают его алюминием.
Феррохром (содержащий около 60 % хрома) и чистый хром используются в качестве добавок к сталям: образующийся сплав — хромистая сталь — отличается высокой твёрдостью и устойчив к окислению. Самая популярная марка нержавеющей стали содержит 18% хрома и 6% никеля. Такая сталь используется в химической и нефтехимической промышленности, а также для изготовления бытовых приборов. Сплавы хрома с никелем — нихромы не только устойчивы к коррозии, но и обладают высоким электрическим сопротивлением. Из них изготовляют спирали накаливания электронагревательных приборов. Многие изделия покрывают тонким (0,1 мкм) слоем хрома — хромируют. Хромовое покрытие придаёт изделию красивый внешний вид и защищает его от коррозии.
Название «хром» (от *греч.* «хрома» — «цвет», «краска»), предложенное Вокленом, подчёркивает разнообразие окраски солей этого металла. Так, в водных растворах соединения хрома (П) имеют небесно-голубой цвет, хрома (III) — фиолетовый или зелёный, хрома (VI) — оранжевый или жёлтый.
При растворении в кислотах-неокислителях, например соляной, хром переходит в степень окисления +2: $Cr+2HCl=CrCl_2+H_2$. Увы, образующийся светло-голубой раствор устойчив лишь в отсутствие кислорода. На воздухе он мгновенно зеленеет, поскольку хром окисляется: $4CrCl_2+4HCl+O_2 = 4CrCl_3+2H_2O$.
Если соединения хрома(П) проявляют основные свойства, то соединения трёхвалентного хрома амфотерны. Гидроксид хрома (III) $Cr(OH)_3$, осаждающийся из раствора соли хрома под действием аммиака: $CrCl_3+3NH_3{\cdot}H_2O=Cr(OH)_3\downarrow+3NH_4Cl$, является' амфотерным основанием. При растворении его в кислотах образуются соли хрома (III): $2Cr(OH)_3+3H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+6H_2O$, а в едких щелочах —

гидроксохроматы (III) щелочных металлов (их называют также хромитами): $Cr(OH)_3+3NaOH=Na_3[Cr(OH)_6]$.

В кислой среде соединения хрома (III) довольно устойчивы к окислению, однако в присутствии щёлочи легко окисляются до хроматов:


$2Na_3[Cr(OH)_6]+4NaOH+3Br_2=2Na_2CrO_4+6NaBr+8H_2O$.

Хроматы — соли жёлтого цвета, производные устойчивой только в очень разбавленных растворах хромовой кислоты H_2CrO_4. Хроматы щелочных металлов хорошо растворимы в воде. В кислой среде они переходят в оранжевые дихроматы (бихроматы) — соли двухромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$:


$2Na_2CrO_4+H_2SO_4=Na_2SO_4+Na_2Cr_2O_7+H_2O$.

При подщелачивании дихромат вновь превращается в хромат: $Na_2Cr_2O_7+2NaOH=2Na_2CrO_4+$

МНОГОЛИКИЙ ХРОМ (III)

Окраска солей хрома (III) может легко переходить из фиолетовой в зелёную и наоборот. Растворим в воде несколько фиолетовых кристалликов гексагидрата хлорида хрома $CrCl_3$•$6H_2O$. При кипячении фиолетовый раствор этой соли становится зелёным. При выпаривании зелёного раствора образуется зелёный порошок того же состава, что и исходная соль. А если насытить охлаждённый до 0 °С зелёный раствор хлорида хрома хлороводородом, цвет его вновь станет фиолетовым.

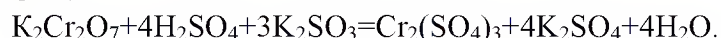
Как объяснить наблюдаемое явление?

Это редкий в неорганической химии пример изомерии — существования веществ, имеющих одинаковый состав, но разные строение и свойства. В фиолетовой соли атом хрома связан с шестью молекулами воды, а атомы хлора являются противоионами: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, в зелёном хлориде хрома они меняются местами: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$•$2H_2O$.

$+H_2O$, и раствор опять становится жёлтым.

Дихромат-ион представляет собой два тетраэдра $[CrO_4]$, соединённых общей вершиной. При дальнейшем подкислении раствора дихромата к этим двум тетраэдрам присоединяется третий — образуются тёмно-красные трихроматы (например, $K_2Cr_3O_{10}$), затем тетрахроматы ($K_2Cr_4O_{13}$) и, наконец, красные кристаллы оксида хрома (VI) CrO_3 — ангидрида хромовой и двухромовой кислот.

В кислой среде бихроматы являются сильными окислителями. Продукты их восстановления — ионы Cr^{3+}:


$K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4+3K_2SO_3=Cr_2(SO_4)_3+4K_2SO_4+4H_2O$.

При пониженной температуре из образовавшегося раствора удаётся выделить фиолетовые кристаллы хромокалиевых квасцов $KCr(SO_4)_2$•$12H_2O$.

Тёмно-красный раствор, получаемый при добавлении концентрированной серной кислоты к насыщенному водному раствору дихромата калия, называется «хромпик». В лабораториях он служит для мытья и обезжиривания химической посуды. Посуду осторожно ополаскивают хромпиком, который не выливают в раковину, а используют многократно. В конце концов смесь становится зелёной — весь хром в таком растворе уже перешёл в форму Cr^{3+}.

Особенно сильный окислитель — оксид хрома (VI) CrO_3. С его помощью можно зажечь спиртовку без спичек: достаточно прикоснуться к смоченному спиртом фитилю палочкой с несколькими кристалликами этого вещества.

При разложении CrO_3 может быть получен тёмно-коричневый порошок оксида хрома (IV) CrO_2. Он обладает ферромагнитными свойствами и используется в магнитных лентах некоторых типов аудиокассет.

В организме взрослого человека содержится всего около 6 мг хрома. Многие соединения этого элемента (особенно хроматы и дихроматы) токсичны, а некоторые из них являются канцерогенами, т. е. способны вызывать рак.

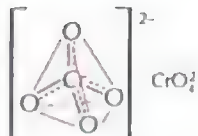
МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

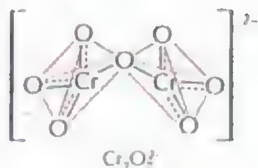
Чёрные с металлическим блеском кристаллы дисульфида молибдена MoS_2 были известны людям ещё в древности. Это вещество нередко пугали с графитом или с галенитом PbS. Название минерала — «молибденит» — подчёркивало сходство его механических свойств со свойствами свинца (в переводе с греческого «молибдос» означает «свинец»): им можно было пользоваться для письма по пергаменту. В 1778 г. К. В. Шееле доказал, что в молибдените не содержится свинца, и выделил из него оксид нового элемента. Спустя несколько лет шведский химик П. Хьельм, прокаливая этот оксид с углём, получил металл. По содержащему его минералу новый элемент и *стали* именовать молибденом.

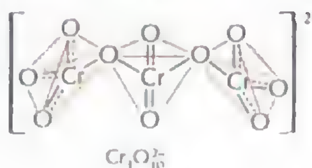
Примерно в то же самое время, в 1781 г., Шееле выделил из минерала тунгстена (нынешнее его название — «шеелит» $CaWO_4$) оксид ещё одного неизвестного металла. Спустя два года испанские химики братья Фаусто и Хулио де Элуяр получили его в виде простого вещества, прокаливая с углём другой минерал — вольфрамит (Fe, Mn)WO_4. Интересно, что в некоторых языках, например в английском, за элементом закрепилось наименование tungsten. А слово «вольфрам» образовано от немецких Wolf и Rahm и буквально переводится как «волчья пена». Так в Средние века называли некоторые минералы вольфрама, которые мешали выплавке олова. Они переводили металл в шлак в виде



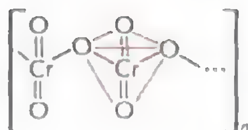
Блестящие кристаллы молибденита MoS_2 внешне похожи на свинцовый блеск PbS или графит.







Строение хромат-, бихромат- и трихромат-ионов.



Оксид хрома (VI) CrO_3.



Дихромат аммония.
261

КАРЛ ВИЛЬГЕЛЬМ ШЕЕЛЕ
(1742—1786)
Гордость шведской науки Карл Вильгельм Шееле по происхождению немец. О его детских годах мало что известно. Пятнадцати лет от роду он стал учеником аптекаря в Гётеборге. Занимаясь приготовлением лекарств, Шееле основательно изучил химию. В то время, когда она только начинала оформляться в самостоятельную научную дисциплину, деятельность многих выдающихся исследователей протекала именно в аптеках. При них существовали неплохо оборудованные лаборатории, а в библиотеках хранилось немало полезных книг и руководств.
Все свои исследования Шееле проводил в аптеках, переезжая из одного города в другой. После Гётеборга он последовательно работал в Мальмё, Стокгольме, Упсале, Чёпинге. Когда учёный находился в зените славы, прусский король Фридрих II предложил ему должность профессора химии в Берлинском университете. Шееле ответил отказом.
Работа всегда доставляла ему наслаждение. Он любил повторять, что проводимые исследования «должны заставлять сердце смеяться».
Как и многие его современники, Шееле был приверженцем теории флогистона. Это, однако, нисколько не помешало ему обогатить химию поистине выдающимися достижениями. Никто из химиков не только XVIII, но и XX столетия не может сравниться с ним по числу открытых химических элементов и соединений. С именем Шееле связано открытие фтора, марганца, бария, хлора, молибдена и вольфрама. Конечно, в большинстве случаев он имел дело не с простыми веществами, а с оксидами или солями, содержащими эти элементы.
Всего десять лет понадобилось Шееле для открытия шести элементов. В 1771 г. он выделил плавиковую кислоту HF из минерала флюорита CaF_2. В 1774 г. вместе с Юханом Ганом из пиролюзита MnO_2 извлёк марганец, а из барита $BaSO_4$ — оксид бария. В том же году, действуя соляной кислотой на пиролюзит, наблюдал выделение жёлто-зелёного газа, т. е., по существу, открыл хлор. Правда, Шееле-флогистик считал это газообразное вещество «дефлогистированной соляной кислотой», но зато он подробнейшим образом изучил его свойства. В 1778 г. из молибденового блеска MoS_2 Шееле приготовил оксид молибдена MoO_3. Наконец, в 1781 г., исследуя минерал тунгстен $CaWO_4$, позднее названный шеелитом, он выделил оксид вольфрама WO_3.
Хотя кислород открыл в 1774 г. англичанин Джозеф Пристли, именно Шееле первым (в 1772—1773 гг.) получил и детально исследовал «огненный воздух», обнаружив, в частности, что в нём свеча горит более ярким пламенем, нежели в обычном воздухе. Однако результаты своих экспериментов учёный опубликовал лишь через несколько лет — в книге «Химический трактат о воздухе и огне», которая увидела свет в 1777 г. Шееле предложил новый способ приготовления фосфора, открыл мышьяковистый водород и мышьяковую кислоту. (Да усовестится тот, кого утомит чтение этого перечня! Истинного почитателя химии он не может не восхитить.) И это далеко не всё. Шееле

выделил из природных продуктов и описал более половины известных в XVIII в. органических соединений. Среди них были кислоты: виннокаменная, молочная, лимонная, яблочная, галловая, щавелевая, циануровая, бензойная и слизиевая; сложные эфиры уксусной, бензойной и других кислот. Наконец, он открыл глицерин.

Словом, Карл Шееле в немалой степени способствовал накоплению того «строительного материала», который вскоре был использован при возведении здания органической химии.

Великому учёному воздавали должное многие. Быть может, наиболее точную характеристику дал ему историк химии Арнольд Ладенбург: «Это был идеал химика-экспериментатора; он открыл бесчисленное количество тел и производил с ничтожнейшими средствами самые трудные исследования. Он обладал таким даром наблюдения, что во всём громадном количестве его работ едва ли можно найти хоть одну ошибку... он схватывает явление в целом, со всеми деталями, которые подробно и разбирает; для него каждый новый опыт является источником замечательных открытий». Однако, вопрошает Ладенбург, «каким идейным прогрессом обязана ему наша наука?». И констатирует с сожалением: «...прогресс этот очень невелик, ибо его главные идеи были смутны...». Но разве можно поставить это в упрёк Шееле? В тенётах флогистических представлений изрядно путались и выдающиеся современники учёного. Его «идейные» заблуждения с лихвой окупаются теми замечательными практическими результатами, которых он достиг в течение своей непродолжительной жизни.


Carl Wilhelm Scheele's

Chemische Abhandlung

von der

Luft und dem Feuer.

Nebst einem Vorbericht

von

Torbern Bergman,

Upsala und Leipzig,

1777.

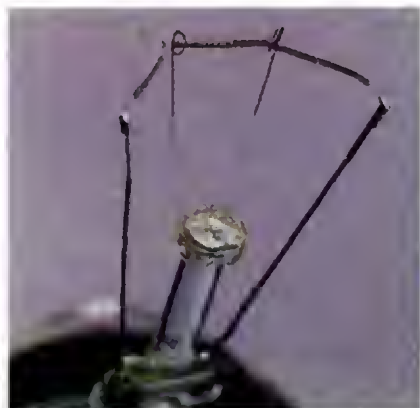
Титульный лист книги К. В. Шееле «Химический трактат о воздухе и огне» Издание 1777 г.

вольфраматов олова — «пожирали олово, словно волк овцу», как сказано в одном из средневековых трактатов по металлургии.

Молибден ($t_{пл}$=2615 °С) и вольфрам ($t_{пл}$=3410 °С) — одни из самых тугоплавких простых веществ. Свойственная этим металлам высокая твёрдость в сочетании с жаропрочностью делает их незаменимыми в производстве высокотемпературных конструкционных материалов. Недаром именно из вольфрама изготовляют нити накаливания электроламп (нить разогревается выше 2500 °С) и катоды рентгеновских трубок, а сплав молибдена и титана может эксплуатироваться при температурах вплоть до



Монокристаллы вольфрама.




Вольфрамовая спираль электролампы.

1500 °С. Особой твёрдостью обладают сплавы на основе карбида вольфрама WC. Из них выполняют режущие части инструментов, свёрла.

Молибден и вольфрам химически гораздо менее активны, чем хром. Кислоты и щёлочи на них практически не действуют. Исключение — горячая дымящая азотная кислота, которая медленно окисляет металлы до высшей степени окисления (+6): $W+6HNO_3=H_2WO_4\downarrow+6NO_2+2H_2O$. Образующиеся осадки H_2MoO_4 и H_2WO_4 называются соответственно

ВОЛЬФРАМОВЫЕ БРОНЗЫ

В традиционном понимании бронза — это сплав меди с оловом. Но есть и другие бронзы — вольфрамовые, которые представляют собой сложные оксиды обшей формулы Na_xWO_3. В зависимости от значения x их цвет может меняться от голубого (при $0{,}3<x<0{,}45$) через фиолетовый ($0{,}45<x<0{,}6$) до красного и золотисто-жёлтого ($0{,}6<x<0{,}9$).

Вольфрамовые бронзы получают, восстанавливая вольфраматы водородом. Так, при нагревании тривольфрамата натрия в атмосфере водорода до 600 °С образуются кристаллы золотистого цвета: $Na_2W_3O_{10}+H_2=3Na_{0,667}WO_3+H_2O$.

Вольфрамовые бронзы обладают металлическим блеском и высокой электропроводностью, но при этом химически инертны — не растворяются в кислотах и щелочах. Почему же эти бронзы проводят электрический ток? Дело в том, что вольфрам в бронзах находится в промежуточной степени окисления — между +5 и +6. А значит, у некоторых атомов вольфрама есть один *d*-электрон, у прочих же его нет. Но все атомы вольфрама в структуре бронз равноценны, и электрон, находящийся на *d*-орбитали, может переходить от одного атома к другому. Если приложить к веществу напряжение, то электроны начнут перемешаться в одном направлении, т. е. вещество будет проводить ток.

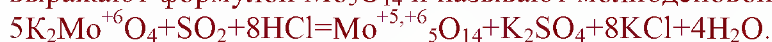


Вольфрамовые бронзы.

*Карбид вольфрама WC — необычайно твёрдое и химически инертное вещество, плавящееся лишь при 2780 °С. В нашей стране создан сверхтвёрдый сплав победит, состоящий из карбида вольфрама (90%) и кобальта (10%).

МОЛИБДЕНОВАЯ СИНЬ

Когда через подкисленный раствор молибдата щелочного металла или аммония пропускают сернистый газ, выпадают интенсивно окрашенные синие осадки переменного состава, которые часто выражают формулой Mo_5O_{14} и называют молибденовой синью:



$5K_2Mo^{+6}O_4+SO_2+8HCl=Mo^{+5,+6}{}_5O_{14}+K_2SO_4+8KCl+4H_2O$.

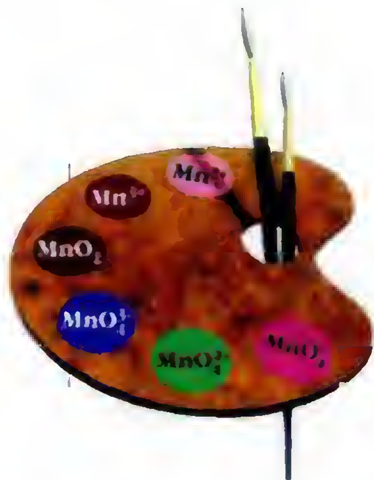
Эта реакция используется при окрашивании тканей. Если ткань пропитать раствором молибдата аммония, а затем подействовать восстановителем (сернистым газом или раствором дихлорида олова), то она окрашивается в разные оттенки синего цвета — в зависимости от концентрации восстановителя. Часть атомов молибдена в «сини» восстановлена до +5, поэтому степень окисления оказывается нецелочисленной.

молибденовой и вольфрамовой кислотами, так как при действии щелочей они дают соли — молибдаты (например, Na_2MoO_4) и вольфраматы (Na_2WO_4).

При нагревании молибденовой и вольфрамовой кислот образуются соответствующие высшие оксиды — MoO_3 и WO_3. Восстанавливая их водородом при 1100 °С, получают порошки металлов: $WO_3+3H_2=W+3H_2O$.

Перевести такой порошок в слиток — задача не из лёгких, ведь оба металла чрезвычайно тугоплавки. Для этого порошок металла смешивают с раствором глицерина в спирте и из полученной массы прессуют небольшие заготовки. Затем их нагревают до высокой температуры (глицерин при этом выгорает) и пропускают через них электрический ток. Под действием выделяющейся теплоты отдельные микрокристаллы сплавляются друг с другом, образуя компактный слиток.

ПОДГРУППА ХИМИЧЕСКОГО ХАМЕЛЕОНА.
Mn, Te, Re



Атомы элементов, объединённых в одну подгруппу в периодической системе, безусловно, имеют сходное электронное строение. И как правило, они обладают близкими химическими свойствами. Но вот «личные истории» элементов могут не иметь ничего общего. Так и в подгруппе марганца. Сам «глава семейства», а точнее, его основной минерал — пиролюзит был известен ещё в древности. О способности чёрной магнезии (как сначала называли этот минерал) обесцвечивать стекло упоминает в «Естественной истории» Плиний Старший. Рений — едва ли не самый редкий из всех элементов, и открыли его только в XX в., а технеций — вообще рукотворное создание!

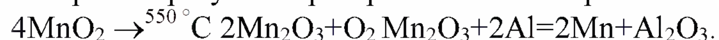
МАРГАНЕЦ

В течение долгого времени белую магнезию $MgCO_3$ и чёрную магнезию (пиролюзит) MnO_2 считали минералами, содержащими один и тот же металл. Потом из-за внешнего сходства чёрной магнезии и магнитного железняка Fe_3O_4 стали полагать, что чёрная магнезия — минерал железа. Первое серьёзное научное исследование, проведённое К В. Шееле в 1774 г., показало, что в состав этого вещества входит новый элемент. В том же году Ю. Ган, восстановив чёрную магнезию углём, выделил его в виде простого вещества. Сначала элемент назвали Magnesium (от старинного латинского названия пиролюзита lapis magnesis, затем переименовали в Manganesium). И лишь когда Г. Дэви выделил новый металл магний (Magnesium), во избежание путаницы с марганцем название последнего изменили на Manganum.

Марганец недаром считается химическим хамелеоном: известно большое число соединений, в которых он проявляет все промежуточные степени окисления от 0 до +7. А окраска этих соединений составляет богатей-

шую палитру: соли марганца(П) — нежного бледно-розового цвета, соединения марганца (III) — коричневые или вишнёвые, марганца (IV) — чёрные или коричневые, марганца (V) — ярко-синие, марганца (VI) — зелёные, а марганца (VII) — малиновые.

Марганец — твёрдый, хрупкий, тугоплавкий металл ($t_{пл}$=1245 °С). На воздухе он окисляется, покрываясь тёмным налётом оксида. Получают марганец, восстанавливая алюминием оксид Mn_2O_3, который образуется при прокаливании пиролюзита:



$4MnO_2 \xrightarrow{550\,^\circ C} 2Mn_2O_3+O_2$ $Mn_2O_3+2Al=2Mn+Al_2O_3$.

Как и железо, марганец легко растворяется в разбавленных кислотах, при этом образуются соли марганца (П) и выделяется водород: $Mn+2HCl=MnCl_2+H_2\uparrow$.

Гидроксид марганца(II) $Mn(OH)_2$, выпадающий в виде осадка телесного цвета при действии щелочей на соли марганца (II), проявляет все свойства оснований. Кроме того, он быстро окисляется на воздухе, превращаясь в конечном счёте в гидратированный оксид марганца (IV):



$2Mn(OH)_2+(2x-2)H_2O+O_2=2MnO_2\bullet xH_2O$.

В каждой домашней аптечке обязательно есть марганцовка — бытовое дезинфицирующее средство. Научное название этого соединения — перманганат калия $KMnO_4$. Оно представляет собой калиевую соль марганцовой кислоты $HMnO_4$, в которой марганец находится в высшей степени окисления (+7). Поэтому неудивительно, что $KMnO_4$ является сильным окислителем. На свету он окисляет даже воду и находящиеся в ней примеси.

Растворите в воде несколько кристалликов перманганата калия и подождите некоторое время. Вы заметите, что малиновая окраска раствора постепенно станет более бледной, а затем и совсем исчезнет, на стенках же сосуда образуется коричневый налёт оксида марганца (IV):



$4KMnO_4+2H_2O\xrightarrow{h\nu}4MnO_2\downarrow+4KOH+3O_2\uparrow$.

Посуду, в которой вы проводили опыт, легко очистить от налёта раствором лимонной или щавелевой кислоты. Эти вещества восстанавливают марганец до степени окисления +2 и переводят его в растворимые в воде комплексные соединения. В тёмных склянках растворы перманганата калия могут сохраняться годами.

Многие считают, что перманганат калия хорошо растворим в воде. На самом деле растворимость этой соли при комнатной температуре (20 °C) составляет всего 6,4 г на 100 г воды. Однако раствор имеет настолько интенсивную окраску, что кажется концентрированным.



Бромид марганца (II) и его водный раствор.



Кристаллы перманганата калия $KMnO_4$.

КАК ПОЛУЧАЮТ МАРГАНЦОВКУ

В промышленности перманганат калия (марганцовку) получают электролизом концентрированного раствора гидроксида калия с марганцевым анодом. В процессе электролиза материал анода постепенно растворяется с образованием знакомого всем фиолетового раствора, содержащего

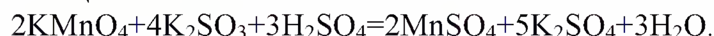
перманганат-ионы. На катоде происходит выделение водорода. Схему электролиза можно представить в виде уравнений реакций:

$Mn + 8OH^- - 7e = MnO_4^- + 4H_2O$ (анод),	2
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH$ (катод)	7
$2Mn + 2OH + 6H_2O = 2MnO_4^- + 7H_2$, или $2Mn + 2KOH + 6H_2O = 2KMnO_4 + 7H_2$.	

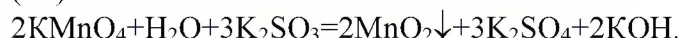
Умеренно растворимый в воде перманганат калия выделяется в виде осадка.

Было бы заманчиво вместо привычной марганцовки производить перманганат натрия, ведь гидроксид натрия доступнее, чем гидроксид калия. Однако в этих условиях выделить $NaMnO_4$ невозможно: в отличие от перманганата калия, он прекрасно растворим в воде (при 20 °C его растворимость составляет 144 г на 100 г воды).

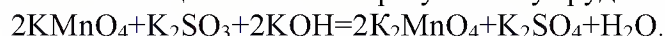
В зависимости от кислотности среды перманганат калия может быть восстановлен до разных продуктов. Так, в кислой среде сульфит калия восстанавливает MnO^-_4 до Mn^{2+}, при этом раствор обесцвечивается:


$2KMnO_4+4K_2SO_3+3H_2SO_4=2MnSO_4+5K_2SO_4+3H_2O$.

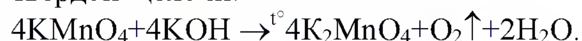
В нейтральной или слабощелочной среде выпадает бурый осадок гидратированного оксида марганца (IV):


$2KMnO_4+H_2O+3K_2SO_3=2MnO_2\downarrow+3K_2SO_4+2KOH$.

А в сильнощелочной — образуется изумрудно-зелёный раствор манганата (VI) калия:


$2KMnO_4+K_2SO_3+2KOH=2K_2MnO_4+K_2SO_4+H_2O$.

Этот красивый раствор довольно просто приготовить и без помощи сульфита: достаточно прокипятить на пламени спиртовки не очень крепкий раствор перманганата калия с добавлением твёрдой щёлочи:


$4KMnO_4+4KOH \xrightarrow{t^\circ} 4K_2MnO_4+O_2\uparrow+2H_2O$.

Это же соединение в смеси с оксидом марганца (IV) образуется при получении кислорода разложением пер-



Раствор перманганата калия (1) и продукты его восстановления в щелочной (2), нейтральной (3) и кислой (4) среде.

ДОМАШНИЕ ОПЫТЫ — ЭТО НЕ ТОЛЬКО ПРОЖЖЁННЫЕ БРЮКИ

Перманганат калия — очень сильный окислитель. Он может реагировать со многими неорганическими и органическими соединениями. Чем больше электронов способен принять окислитель в ходе реакции, тем большее количество молей другого вещества он окислит. Число электронов, переходящих к окислителю, зависит от условий проведения реакции, например от кислотности среды. Так, в нейтральной или слабощелочной среде перманганат-ион восстанавливается до оксида марганца (IV): $MnO_4+2H_2O+3e=MnO_2+4OH^-$. Но особенно ярко окисляющая способность перманганата проявляется в кислой среде: $MnO^-_4+8H^++5e=Mn^{2+}+4H_2O$. Подкисленный крепкий раствор перманганата буквально сжигает многие органические соединения, превращая их в углекислый газ и воду. Этим иногда пользуются химики для мытья лабораторной посуды, сильно загрязнённой плохо смываемыми остатками органических веществ.

В домашних условиях тоже можно использовать перманганат калия (марганцовку) для пользы дела, например чтобы почистить фаянсовую раковину в ванной. Вообще-то есть специальные порошки и пасты, но будет неплохо, если юный химик докажет, что результатом его домашних опытов могут стать не только прожжённые брюки и пятна на полу.

Аля того чтобы получить самодельное «моющее средство», надо смешать марганцовку с кислотой. Конечно, не со всякой. Некоторые кислоты могут сами окисляться; в частности, если взять соляную кислоту, из неё выделится ядовитый хлор: $2KMnO_4+16HCl=2MnCl_2+5Cl_2+2KCl+8H_2O$. Так его часто и получают в лабораторных условиях. Поэтому для наших целей лучше использовать разбавленную (примерно 5-процентную) серную кислоту. В крайнем случае её можно заменить разбавленной уксусной кислотой — столовым уксусом. Возьмём примерно 50 мл (четверть стакана) раствора кислоты, добавим 1—2 г перманганата калия (на кончике ножа) и тщательно перемешаем деревянной палочкой. Затем промоем её под струёй воды и привяжем к концу кусок поролоновой губки. Вот этой «кисточкой» быстро, но аккуратно размажем окислительную смесь по загрязнённому участку раковины. Вскоре жидкость начнёт менять цвет на тёмно-вишнёвый, а затем — на коричневый. Значит, реакция окисления пошла полным ходом.

Здесь необходимо сделать несколько замечаний. Работать надо очень осторожно, чтобы смесь не попала на руки и одежду; хорошо бы надеть клеёнчатый фартук. И не следует медлить, так как окислительная смесь очень едкая и со временем «съедает» даже поролон. После использования поролоновую «кисть» нужно погрузить в заранее приготовленную банку с водой, промыть и выбросить. Во время подобной очистки раковины может появиться неприятный запах, издаваемый продуктами неполного окисления органических загрязнений на фаянсе и самой уксусной кислоты, поэтому помещение должно проветриваться.

Минут через 15—20 смоем побуревшую смесь струёй воды. И хотя раковина предстанет в ужасном виде — вся в бурых пятнах, волноваться не стоит: продукт восстановления перманганата калия — диоксид марганца MnO_2 легко удалить, восстановив нерастворимый марганец (IV) до хорошо растворимой в воде соли марганца (II).

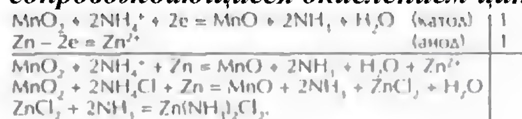
*При сплавлении MnO_2 с оксидом активного металла при 1200 °С образуются манганиты: $MnO_2+CaO=CaMnO_3$. Манганиты, содержащие наряду с Са редкоземельные элементы, благодаря уникальным магнитным свойствам в будущем могут быть использованы для хранения информации.

манганата калия (см. статью «Подгруппа элемента жизни»).

Когда перманганат калия взаимодействует с концентрированной серной кислотой, образуется оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — маслянистая тёмно-зелёная жидкость. Это единственный жидкий при нормальных условиях оксид металла ($t_{пл}$=5,9°С). Он очень неустойчив и легко взрывается при незначительном нагревании ($t_{разл}$=55°С) или при сотрясении. Mn_2O_7 является ещё более сильным окислителем, чем $KMnO_4$. При контакте с ним воспламеняются многие органические вещества, например этиловый спирт. Это, кстати, один из способов зажечь спиртовку, не имея спичек. В фарфоровую чашечку помещают несколько кристалликов перманганата калия, осторожно добавляют одну-две капли концентриро-



Элемент Лекланше. Внешняя оболочка батарейки (марганцево-цинкового гальванического элемента), служащая анодом, сделана из цинка. В центре батарейки находится графитовый стержень — катод. Корпус заполнен смесью порошков графита и оксида марганца (IV). В процессе работы гальванического элемента на электродах протекают химические реакции, сопровождающиеся окислением цинка и восстановлением оксида марганца (IV).



$MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e = MnO + 2NH_3 + H_2O$ (катод) | 1

$Zn - 2e = Zn^{2+}$ (анод) | 1

$MnO_2 + 2NH_4^+ + Zn = MnO + 2NH_3 + H_2O + Zn^{2+}$

$MnO_2 + 2NH_4Cl + Zn = MnO + 2NH_3 + ZnCl_2 + H_2O$

$ZnCl_2 + 2NH_3 = Zn(NH_3)_2Cl_2$.

ванной серной кислоты и аккуратно перемешивают кашицу стеклянной палочкой. Затем концом палочки дотрагиваются до фитиля спиртовки.

Сделать это можно с помощью доступного и распространённого восстановителя — сульфита натрия Na_2SO_3 (он широко используется фотолюбителями). Правда, у него есть недостаток: в кислой среде сульфит «работает» хорошо, но выделяет резко пахнущий газ — диоксид серы: $SO_3^{2-}+2H^+=SO_2\uparrow+H_2O$. В нейтральной же среде реакция идёт очень медленно.

Лучше взять другой восстановитель — аптечную 3-процентную перекись водорода H_2O_2 (химическое название — пероксид водорода). Это не оговорка: пероксид водорода может быть как окислителем (это его свойство широко известно), так и восстановителем! В последнем случае он реагирует с веществами-окислителями: $H_2O_2-2e=2H^++O_2$. Диоксид марганца как раз и является таким веществом. Подобные реакции химики называют «восстановительным распадом пероксида водорода».

Вместо аптечной перекиси можно использовать таблетки гидроперита — соединения пероксида водорода с мочевиной состава $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$. Это не химическое соединение, поскольку между молекулами мочевины и пероксида водорода нет химических связей; молекулы H_2O_2 как бы включены в длинные узкие каналы в кристаллах мочевины и не могут выйти оттуда, пока вещество не растворят в воде. Поэтому такие соединения называют канальными соединениями включения. Одна таблетка гидроперита соответствует 15 мл (столовой ложке) 3-процентного раствора H_2O_2. Для получения 1-процентного раствора H_2O_2 берут две таблетки гидроперита и 100 мл воды.

Используя диоксид марганца в качестве окислителя пероксида водорода, нужно знать одну тонкость. MnO_2 — хороший катализатор реакции разложения H_2O_2 на воду и кислород: $2H_2O_2= 2H_2O+O_2$. И если просто обработать раковину раствором H_2O_2, то он мгновенно «вскипит», выделяя кислород, а бурый налёт так и останется, ведь катализатор в ходе реакции и не должен расходоваться. (Кстати, аналогичную реакцию иногда рекомендуют для лечения больных дёсен: их сначала смазывают слабым раствором марганцовки, а потом перекисью водорода. Выделяющийся при реакции кислород и является главным лечебным средством, поэтому процедуру называют — «кислородные ванночки».)

Чтобы избежать каталитического разложения H_2O_2, нужна кислая среда. Здесь тоже подойдёт уксус. Сильно разбавим водой аптечную перекись, добавим немного уксуса и этой смесью протрём раковину. Произойдёт настоящее чудо: грязно-бурая поверхность засверкает белизной и станет как

новая. А чудо случилось в полном соответствии с реакцией $MnO_2+H_2O_2+2H^+=Mn^{2+}+2H_2O+O_2$. Остаётся только смыть хорошо растворимую соль марганца струёй воды.

Таким же способом можно попробовать почистить загрязнённую алюминиевую сковороду: в присутствии сильных окислителей на поверхности этого металла образуется прочная защитная плёнка оксида, которая предохранит его от растворения в кислоте. А вот чистить подобным методом эмалированные изделия (кастрюли, ванны) не стоит: кислая среда медленно разрушает эмаль.

Аля снятия налёта MnO_2 можно использовать также водные растворы органических кислот: щавелевой, лимонной, винной и др. Причём специально подкислять их не понадобится — кислоты сами создают в водном растворе достаточно кислую среду.

ТЕХНЕЦИЙ

Предсказанный Менделеевым экамарганец в течение многих лет оставался для химиков загадкой, элементом-«невидимкой». Его ошибочно открывали много раз, и лишь в 1937 г. элемент № 43 был синтезирован в циклотроне (ускорителе частиц) при облучении молибдена ядрами дейтерия. Само название, которое технеций получил спустя десять лет, говорит о том, что он искусственный, созданный руками человека. Теперь технеций в большом количестве (сотни килограммов) получают из продуктов деления урана в ядерных реакциях.

Все изотопы технеция радиоактивны, и время их жизни относительно невелико (лишь у некоторых изотопов — ^{97}Tc, ^{98}Tc — период полураспада составляет величину порядка 10^6 лет), поэтому в природе его соединения практически отсутствуют.

Металлический технеций при комнатной температуре устойчив к окислению, не корродирует в морской воде. Одним словом, у него много достоинств. А вот радиоактивность и высокая стоимость металла — главные недостатки, которые препятствуют его практическому использованию.



Стеклянная ампула с фольгой из технеция,
Вынутая из металлического контейнера.

Металлический марганец применяют в металлургии для производства особых сортов стали, обладающих исключительной прочностью. Такие стали идут на изготовление ковшей экскаваторов, защитных шлемов, сейфов. Из алюминий-марганцевых сплавов делают сильные постоянные магниты. Оксид марганца (IV) служит окислителем в гальванических элементах.

Перманганат калия — постоянный «обитатель» химических лабораторий. Его используют как окислитель в органическом синтезе, а в аналитической химии — для проведения количественного анализа методом перманганатометрии.

Растворы перманганата калия применяют в медицине как антисептик: для промывания ран (0,1—0,5-процентные), полоскания рта и горла (0,01 —0,1 -процентные), смазывания ран и ожогов (2—5-процентные), промывания желудка при отравлении (0,02—0,1 -процентные).

ЭКАМАРГАНЕЦ И ДВИМАРГАНЕЦ

Технеций и рений были открыты значительно позже марганца, хотя существование элементов с порядковыми номерами 43 и 75 предсказал ещё
Д. И. Менделеев. Он дал им названия «экамарганец» и «двимарганец», что означает «первый и второй аналоги марганца». Однако судьба распорядилась так, что сначала выделили «второй марганец» и лишь потом — «первый». Честь открытия двимарганца принадлежит немецким учёным Вальтеру Ноддаку (1892—1960) и Иде Такке (в замужестве Ноддак; 1896— 1978), обнаружившим в 1925 г. его следы в минералах редкоземельных элементов.
Они назвали новый элемент рением, желая увековечить тем самым имя родины Такке — Рейнской провинции. К 1926 г. им удалось выделить всего... 2 мг металла!
В 1928 г. после переработки 660 кг молибденита MoS_2 был получен первый грамм рения, стоимость которого составила свыше 30 000 золотых марок! Но уже к 1930 г. количество добытого рения стало исчисляться килограммами, цена же его упала до 13 марок за грамм, а к 1935 г. — до 6,5 марок.
Рений принадлежит к рассеянным элементам — он не образует самостоятельных минералов. В свободном виде это очень тугоплавкий ($t_{пл}$=3180 °С, уступает лишь вольфраму) серебристо-серый металл, при комнатной температуре инертный по отношению к кислороду воздуха и разбавленным кислотам. При нагревании он растворяется в кислотах-окислителях с образованием рениевой кислоты $HReO_4$:


$Re+7HNO_3=HReO_4+7NO_2+3H_2O$.

Рениевая кислота и её соли — перренаты, в отличие от перманганатов, являются слабыми окислителями. Так, при взаимодействии магния с рениевой кислотой выделяется водород, а если через подкисленный раствор перрената пропускать сероводород, вместо окислительно-восстановительной реакции происходит образование сульфида рения (VII) Re_2S_7. При прокаливании на воздухе Re переходит в Re_2O_7.
Соединения рения используются как катализаторы. Например, процессы риформинга бензинов, в ходе ко-
* Технеций — тугоплавкий металл ($t_{пл}$=2200 °С), по свойствам похожий на рений. При нагревании на воздухе он образует Tc_2O_7 — ангидрид технециевой кислоты $HTcO_4$.

торых изменяется строение молекул углеводородов и повышается качество горючего, протекают в присутствии платино-рениевого катализатора. Металлический рений находит применение в электронике: из него изготовляют электрические контакты, вакуумные лампы, термопары. Наряду с другими тугоплавкими металлами (вольфрамом и танталом) рений входит в состав суперсплавов — материалов, сохраняющих прочность до температур порядка 3000 *"С,* Из этих сплавов делают носовые части сверхзвуковых самолётов и ракет.

САМЫЙ РЕДКИЙ СТАБИЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Рений встречается в виде примеси в рудах некоторых металлов. Например, отдельные молибденовые руды содержат до 100 г рения на тонну руды. По меркам исследователей, этого уже достаточно, чтобы организовать его производство.
В наши дни мировая промышленность потребляет 10—15 т рения в год, а цена его в конце 80-х гг. XX в. составляла 1500 долларов за 1 кг. Удивительно, что такой редкий металл, как рений, стоит в несколько раз дешевле золота. Может быть, это связано с тем, что рений ещё не нашёл достойного применения?
Общие запасы этого элемента на Земле оцениваются примерно в 2,5 тыс. тонн.

ТРИ ТРИАДЫ. Fe, Co, Ni. Ru, Rh, Pd. Os, Ir, Pt

ЖЕЛЕЗО

Свободно конвертируемая валюта — вовсе не признак только нашего времени. Но представить себе, что всеобщей мерой ценностей когда-то было железо, мы можем с большим трудом. А между тем во времена Гомера «одни покупали вещи на бычьи шкуры, другие — на железо и пленных», как



Железо в брикетах.

писал Плиний Старший. Одна часть железа приравнивалась к десяти частям золота. Почему же железо ценилось так высоко? Наверное, причин две. Во-первых, оно было самым прочным из известных тогда металлов, незаменимым при изготовлении оружия и орудий труда. Вторая причина — сложность добычи железа.

Железо в старину получали «сыродутным» способом. Железную руду и уголь загружали в печи, имевшие форму длинной трубы. Уголь поджигали, а ветер, дующий в трубу, поддерживал высокую температуру (около 1400 °С), необходимую для восстановления железа из оксидной руды. Полученный металл (крицу) ковали, в процессе ковки от него отделялись куски шлака, и оставалось чистое железо. В некоторых странах этим способом металл выплавляли вплоть до XVIII в.

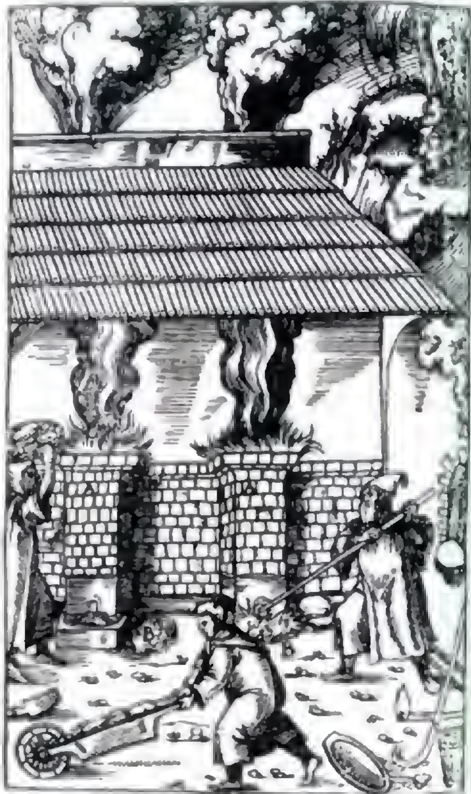
В Средневековье благодаря использованию воздушных мехов температуру внутри печей удалось повысить настолько, что металл в них плавился. Чистое железо плавится при 1535 °С, однако при содержании всего 4,3% углерода температура плавления снижается до 1135 °С. Расплавленный металл не только растворял значительное количество углерода, но и взаимодействовал с ним с



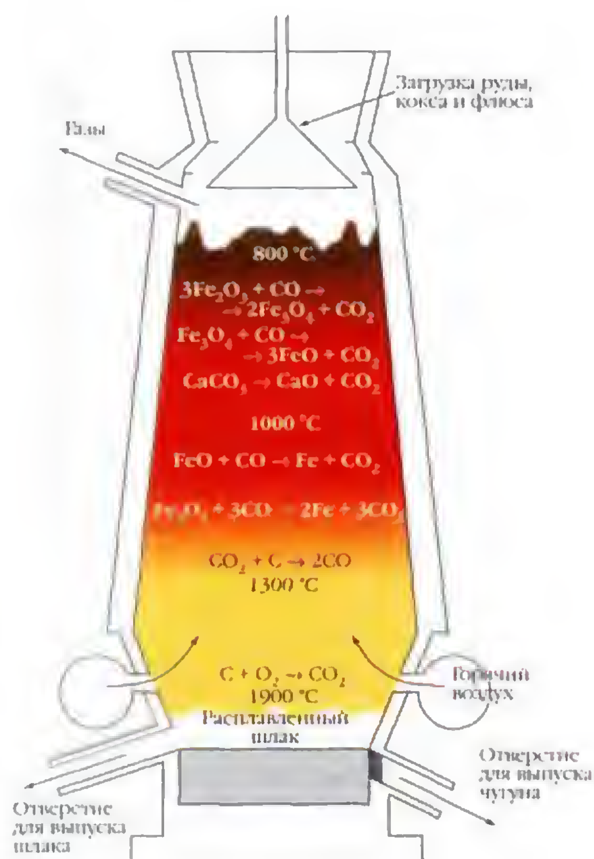
При горении стальной проволоки в кислороде образуется железная окалина: $3Fe+2O_2=Fe_3O_4$.
269

образованием карбида Fe_3C (цементита). При охлаждении расплава избыточный углерод кристаллизовался в виде графита. Так вместо ковкого железа люди получили чугун — сплав, содержащий 2,5—5% углерода. Чугун использовали для литья пушек, ядер и даже для изготовления посуды. В отличие от железа, чугун хрупок, как стекло. Чтобы сделать его ковким, надо было снизить содержание углерода до 0,3—1,7%. Дкя этого над расплавленным чугуном пропускали воздух, и углерод выгорал, образуя оксиды CO и CO_2. Чугун превращался в сталь.

Казалось бы, подобная технология не могла обеспечить высокого качества металла. И всё же именно таким способом на Востоке получали знаменитую дамасскую сталь! Секрет дамасской стали оберегался настолько тщательно, что раскрыть его удалось
только в конце XIX в. И заключается он не в специальных добавках, а в особенностях обработки. При выплавке такой стали нужен хороший доступ воздуха, чтобы все примеси серы, кремния и фосфора перешли в шлаки. А затем плав необходимо очень медленно охлаждать. Тогда процесс затвердевания сопровождается образованием разветвлённых кристаллов-дендритов (от *греч.* «дендрон» — «дерево»), что делает сталь



Плавильная печь с передним горном. Гравюра из книги Г. Агриколы «О горном деле и металлургии». Издание 1557 г. Стенки печи А выполнены из камня. Сверху в неё загружают руду и уголь. Сзади печи расположены меха (на гравюре не видны), через которые с помощью специальных приспособлений, например водяного колеса, вдувают воздух. Один из работников на тележке подвозит руду, другой загружает её в печь, третий выпускает из печи металл в горн В — специальное углубление в земле, наполненное песком.



Домна представляет собой печь высотой 20—25 м, выложенную огнеупорным кирпичом. Сверху в неё загружают кокс и измельчённую железную руду, а снизу под давлением подают воздух. От теплоты, выделяющейся в ходе реакции, образующийся чугун плавится и стекает вниз. Для удаления содержащихся в руде примесей (например, кремнезёма SiO_2) в печь добавляют флюсы — известняк $CaCO_3$ или доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Получающиеся при их разложении оксиды переводят кремнезём в легкоплавкие шлаки: $CaO+SiO_2=CaSiO_3$, которые собираются над расплавленным чугуном, предохраняя его от окисления. Чугун и шлаки выпускают из домны через отверстия, расположенные на разных уровнях.



Нож из дамасской стали.

вязкой и тугоплавкой, а пространство между ними заполняется богатыми углеродом компонентами, имеющими очень высокую твёрдость.

В наши дни чугун выплавляют из руды в специальных печах — домнах, а чтобы получить из него сталь, используют установки, называемые конверторами (от *англ.* convert — «переделывать», «преобразовывать»).
В конверторах через расплавленный чугун с добавками руды или ржавого металлического лома продувают воздух. При этом углерод окисляется до угарного газа, который восстанавливает оксид железа (руду и прокалённую ржавчину) до металла:


$4Fe_3C+11O_2=6Fe_2O_3+4CO$ $Fe_2O_3+3CO=2Fe+3CO_2$.

ОТ ЧУГУНА К СТАЛИ

С конца XVIII до середины XIX в. сталь получали пудлинговым методом (от *англ.* puddle— «месить»). Чугун переплавляли в печах, выложенных железной рудой. Чтобы содержащиеся в руде примеси быстрее окислялись кислородом воздуха, работник-пудлинговщик помешивал плав железной клюкой. Метод был очень трудоёмкий и малопроизводительный, хотя и давал сталь достаточно высокого качества.
В 1856 г. английский изобретатель Генри Бессемер создал конвертор — грушевидную вращающуюся печь, выложенную изнутри кварцевыми огнеупорами. В печь, расположенную горизонтально, заливали расплавленный чугун, подавали сжатый воздух, и затем ставили её вертикально. Кислород частично окислял железо до оксида FeO, который, растворяясь в жидком чугуне, окислял углерод, кремний и марганец. Производительность конвертора была достаточно высокой, несмотря на то что в нём не происходило удаления примесей фосфора.
Английский металлург Сидни Джилкрист Томас заменил кварцевые огнеупоры на жжёные доломитные, содержащие оксиды кальция и магния. В процессе передела чугуна эти оксиды связывали фосфорные примеси (в виде P_2O_5) в фосфаты, которые удалялись из стали в виде шлаков. Такой конвертор стали называть томасовским, в отличие от бессемеровского.
ещё один важный шаг в развитии сталеплавильного производства сделал немецкий инженер и изобретатель Фридрих Сименс. Он разработал регенеративную газовую печь. В 1865 г. та-
кую печь по чертежам Сименса построил французский металлург Пьер Мартен вместе с сыном Эмилем. В печи огромного размера при сжигании газа достигалась очень высокая температура (1800 °С), и сталь оставалась жидкой в течение всего процесса передела. Главное преимущество марте-новских печей заключалось в том, что получаемую сталь можно было разливать в формы, получая слитки, или прокатывать в листы, рельсы.
Следующего революционного преобразования в производстве железа пришлось ждать более 50 лет. В процессе выплавки металла начали использовать тепло электрической дуги. В печь-«ванну» загружают металлический лом, заливают расплавленный чугун и опускают графитовые электроды. Между электродами и жидким металлом возникает дуга, температура которой достигает 4000 °С. В такой печи
можно создавать окислительные или восстановительные условия. Это позволяет не только регулировать количество примесей, но и вводить в сталь различные добавки. Так получают все-возможные специальные сорта стали. Их свойства сильно зависят от природы и количества легирующих добавок. Например, высокопрочные стали содержат по 1% хрома и углерода, износостойкие стали — от 10 до 15% марганца и 1 % углерода, инструментальные — 4 % хрома и до 20 % вольфрама. Каждая марка легированной стали имеет своё название, которое отражает присутствие в ней того или иного элемента. Так, буква С означает кремний, Г — марганец, В — вольфрам, Ю — алюминий, М — молибден. Лишь у углерода нет своей буквы.
К середине 80-х гг. XX столетия уже четверть всей производимой стали выплавлялась в электропечах.

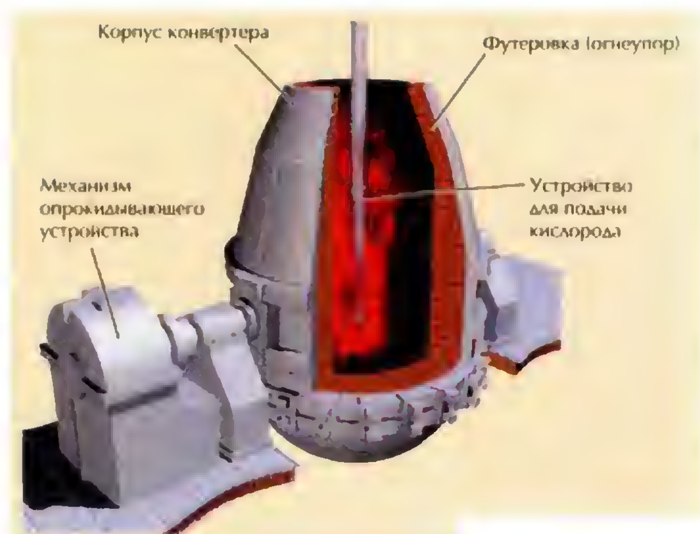


Схема кислородного конвертора.

271



Оксид железа (II) FeO, магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4 и красный железняк (гематит) Fe_2O_3 (в чашке).

Но и железо также частично окисляется до оксида FeO. После того как все примеси, содержавшиеся в чугуне (C, Si, P и др.), окислились кислородом, в сталь вводят раскислители — активные металлы (Mn, Al, La), которые восстанавливают FeO до металла. Образующиеся при этом оксиды реагируют с кремнезёмом, превращаясь в шлаки: $MnO+SiO_2=MnSiO_3$.

В последнее время все большее применение находит гораздо более экономичный «прямой» метод получения железа. Он основан на восстановлении оксидов железа природным газом (метаном CH_4): $Fe_3O_4+CH_4=3Fe+CO_2+2H_2O$. Затем железо переплавляют в электропечах, при необходимости вводя *легирующие* добавки, в основном хром или марганец. Таким образом можно получать сталь высокого качества, минуя стадии выплавки чугуна и его передела.

Получить железо — это полдела. Следующая задача — защитить металл от коррозии. Ежегодно от неё «погибает» 15—20% всех изделий из железа. Железо — активный металл, и на

КАК ГОРИТ ЖЕЛЕЗО

На уроках химии, на лекциях часто показывают эффектный опыт горения стальной проволоки в чистом кислороде. К счастью, в атмосфере Земли кислород составляет лишь пятую часть, поэтому горение железных и стальных изделий сильно замедляется. Но не прекращается! Этот незримый пожар, который называется коррозией, ежегодно разрушает десятки миллионов тонн выплавляемого металла. Коррозия не просто уничтожает металл, на выплавку которого были затрачены огромные

усилия. Она выводит из строя готовые изделия, а их стоимость неизмеримо выше стоимости самого металла. Коррозия не щадит ни миниатюрные точные детали, ни огромные мосты.

Особенно опасна она в тех местах, где металл находится под нагрузкой. Если с помощью мощного пресса немного сплющить стальные шарики от подшипников, а затем эти шарики, находящиеся под сильным внутренним напряжением, поместить в разбавленный раствор соляной кислоты, то через некоторое время, когда кислота разъест
поверхностный слой, энергия напряжения внезапно освобождается, и шарики взрываются с громким звуком.

На защиту металлов от коррозии тратятся огромные средства. Например, очень длинные мосты красят непрерывно: дойдя до конца (на что уходят иногда годы), возвращаются к началу. В промышленно развитых странах убытки от коррозии и затраты на защиту от неё достигают почти 5% от национального дохода.

Одно из неприятных свойств ржавчины заключается в том, что она занимает намного больший объём, чем исходный металл. Это может вызвать катастрофические последствия: хотя с виду ржавчина кажется рыхлой и мягкой, при её росте развиваются гигантские усилия. Когда в Лондоне по проекту Кристофера Рена в 1675—1710 гг. строили грандиозный собор Святого Павла, каменные блоки колокольни для прочности соединили железными скобами, которые были уложены в желобки, выдолбленные в камне. За сотни лет скобы проржавели, увеличились в объёме и стали поднимать каменную кладку, отчего колокольню перекосило. Инженеры подсчитали: давление, развиваемое ржавчиной, настолько велико, что приподняло бы даже двухкилометровый слой камней! Пришлось разобрать кладку и вставить в желобки новые скобы из нержавеющей стали.

Скорость окисления железа очень сильно зависит от обшей поверхности соприкосновения металла и воздуха. Так, обычный гвоздь, даже если он сильно нагрет, не скоро превращается в окалину. Мелкие опилки при сильном нагреве быстро сгорают, а при внесении в пламя — вспыхивают в виде искр. Химическим способом — восстановлением оксидов железа водородом — можно получить ещё более мелкий порошок железа; его называют пирофорным. Он вспыхивает на воздухе уже при обычной температуре. Пирофорными могут быть и многие другие металлы в мелкораздробленном состоянии, а также оксид FeO.

Обычно этот опыт объясняют увеличением поверхности соприкосновения реагентов. Действительно, у очень мелкого порошка железа поверхность может быть огромной. Так, железный кубик с ребром 1 см имеет поверхность

*Легирование *(от лат.* ligare — «связывать», «соединять») — введение в состав металлических сплавов так называемых легирующих элементов для придания сплаву определённых физических, химических или механических свойств.

влажном воздухе оно окисляется, превращаясь в оксид-гидроксид железа (III), проще говоря, в ржавчину:


$4Fe+2H_2O+3O_2=4FeO(OH)$.

Ржавчина — очень рыхлое вещество, поэтому влага и кислород легко проникают сквозь неё и продолжают уничтожать железо. Чтобы предотвратить коррозию, применяют различные покрытия. Обычно используют цинк — металл более активный, чем железо (см. статью «Трое из батарейки»). Другой тип защитных покрытий — полимеры. Чаще всего это лаки и краски, основой которых служат масла и синтетические смолы. При их высыхании образуется очень плотная плёнка, препятствующая проникновению влаги к поверхности металла. Для борьбы с коррозией применяют и ингибиторы (от *лат.* inhibere — «сдерживать», «останавливать») — вещества, которые подавляют окисление железа, хотя механизм их действия однозначно не установлен.

Нержавеющая сталь, содержащая от 12 до 30% хрома, не подвержена коррозии, устойчива к действию



Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

6 см^2, а если бы удалось распилить его на мелкие частицы с ребром 1 мкм (К)-^{4} см), то общая площадь их поверхности увеличилась бы в 10 тыс. раз и составила бы уже 6 м^2 при неизменных объёме и массе вещества.

Однако только увеличением поверхности нельзя объяснить очень высокую скорость окисления пирофорного железа на воздухе. Ведь железный лист площадью 6 м^2 окисляется очень медленно. Значит, необходимо учитывать влияние других факторов. Оказывается, чем мельче частицы, тем больше в них имеется нарушений в расположении атомов железа в кристалле. Атомы железа в частичках пирофорного металла обладают значительно большей реакционной способностью, чем те же атомы на большой «гладкой» поверхности.

Быстрое сгорание пирофорного железа связано также с малой скоростью теплоотвода из зоны реакции. При окислении очень мелкой частицы железа теплота реакции не может уйти в глубь металла и в основном расходуется на её нагревание. А чем выше температура, тем быстрее скорость реакции. В результате железные пылинки быстро сгорают.

Моделируя различные условия окисления железа, учёные проделали интересный эксперимент. На стеклянную пластинку толщиной 0,1 мм напылили в вакууме тончайшую плёнку железа толщиной всего 0,15 мкм. Затем пластинку вынесли на воздух и быстро нагрели. Теплопроводность стекла невелика, поэтому почти вся тепловая энергия, выделявшаяся в ходе реакции окисления железа, расходовалась на нагрев металлической плёнки. Это привело к необычным последствиям. В плёнке образовывались микроскопические зародыши продукта реакции — оксида, которые непрерывно росли. При этом скорость роста вглубь составляла 2 мкм в секунду, а в стороны — 1 см в секунду, т. е. в 5 тыс. раз быстрее. Плёнка фактически сгорала прямо на глазах!

Если на тонкую прозрачную плёнку попадает свет и отражается от наружной и внутренней её границы (очень тонкие плёнки оксида железа прозрачны), возникает интересное физическое явление — интерференция света. Имен-

но этим объясняется появление радужных колец на воде или на мокром асфальте, когда на поверхность попадает капля машинного масла.

Разная скорость окисления железа вглубь и вширь приводит к тому, что пятно оксида железа в ходе реакции получается неравномерным по толщине: в центре оно толще, по краям — тоньше. Каждой толщине пятна соответствует свой цвет, поэтому пятно оксида окрашено в разные цвета. Но если плёнка масла на воде не меняется со временем, то толщина оксидного пятна на железе в ходе реакции растёт. В результате цветные кольца бегут от центра к краям. Обычно фиксируется три-четыре цветных волны, после чего железная плёнка полностью переходит в оксид.

Иногда такие волны можно видеть и на поверхности сильно накаливаемого стального предмета. Когда его поверхность начинает покрываться тонкой плёнкой оксида, возникает явление, которое металлурги называют цветами побежалости: предмет окрашивается попеременно в разные цвета, начиная с бледно-жёлтого и кончая тёмно-синим.

*Уже при влажности воздуха 50 % поверхность железа покрывается слоем воды толщиной в 15 молекул. Коррозия усиливается в присутствии ионов Cl^-, которые частично переводят ржавчину в раствор в виде $[Fe(H_2O)_2Cl_4]^-$. В качестве ингибиторов коррозии используют раствор $NaNO_2$ в глицерине, амины (бутил-амин) и их соли.

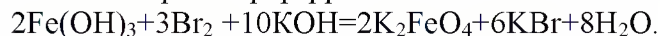
кислот и щелочей. К сожалению, она значительно дороже обычной.

Железо легко вступает в реакцию с растворами кислот, но на холоду практически не реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами. Причина в том, что на поверхности металла образуется тончайший и очень плотный слой оксида Fe_3O_4. Поэтому концентрированные серную и азотную кислоты перевозят в стальных цистернах.

При растворении железа в растворах кислот образуются соли железа (П): $Fe+2HCl=FeCl_2+H_2$, а при горении металла в хлоре — соединения железа(III): $2Fe+3Cl_2=2FeCl_3$.

Бесцветный гидроксид железа (II) проявляет только основные свойства: он легко растворяется в кислотах. На воздухе $Fe(OH)_2$ быстро окисляется, превращаясь в жёлто-коричневый гидроксид железа(Ш). В отличие от $Fe(OH)_2$, он амфотерен, хотя его кислотные свойства выражены намного слабее основных; он растворяется только в концентрированных щелочах при нагревании: $Fe(OH)_3+3KOH=K_3[Fe(OH)_6]$.

Достоверно установленная максимальная степень окисления железа +6. Примером может служить реакция $Fe(OH)_3$ с сильным окислителем, например с бромом, в щелочной среде; при этом образуется вишнёвый раствор феррата:



$2Fe(OH)_3+3Br_2 +10KOH=2K_2FeO_4+6KBr+8H_2O$.

Ферраты — очень сильные окислители, в кислых растворах они окисляют даже воду с выделением кислорода:



$4K_2FeO_4+10H_2SO_4=4K_2SO_4+2Fe_2(SO_4)_3+3O_2+10H_2O$.

ЗЛЫЕ ДУХИ КОБОЛД И НИК

По сравнению с испокон веков известным человеку железом, его соседи по периодической системе, кобальт и никель, были открыты, можно сказать, совсем недавно.

История кобальта как химического элемента началась в Саксонии, на серебряных рудниках. Иногда из руды, очень похожей на серебряную, не удавалось получить желанный металл, а при её обжиге выделялся ядовитый газ. В таком случае говорили, что рудокопы потревожили злого духа Коболда. В 1735 г. шведский химик Георг Брандт (1694— 1768) установил, что в «злом» минерале содержатся мышьяк (поэтому при обжиге выделялись ядовитые пары As_2O_3) и неизвестный металл. Брандт выделил его и сохранил за ним название «кобальт».

Никель был обнаружен в красноватого цвета руде, содержащей, как потом выяснилось, арсенид никеля NiAs. По цвету руды заключили, что в ней должна быть медь, однако попытки её выплавить оканчивались неудачей. Горняки считали, что это проделки насмешника Ника (Николаса) — хозяина подземных богатств. Когда люди научились отличать «чужую» руду от настоящей медной, они дали ей название «купферникель», т. е. «медь Ника». В 1751 г. именно из этой руды шведский учёный Аксель Фредрик Кронстедт (1722—1765) выделил неизвестный ранее оксид зелёного цвета. Восстановив оксид, Кронстедт получил металл, названный им никелем.

Долгое время кобальт не находил применения из-за хрупкости, а никель ограниченно использовался только в ювелирном деле. Лишь в 70-х гг.



Хлорид кобальта
$CoCl_2•6H_2O$
и его водный раствор.



Соли железа (III): $FeCl_3•6H_2O$ (слева) и $Fe_2(SO_4)_3$.



Окисление $Fe(OH)_2$ на воздухе. Белый осадок $Fe(OH)_2$ (на дне пробирки) на воздухе мгновенно окисляется в жёлто-коричневый $Fe(OH)_3$.
Промежуточным продуктом окисления является грязно-зелёный осадок гидроксида, содержащего Fe (II) и Fe (III).



Хлорид никеля

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
и его водный раствор.

XIX в. окончательно установили, что хрупкость никеля обусловлена примесями мышьяка и серы. Для получения ковких металлов к плаву добавляют магний, который связывает эти примеси. Чистые кобальт и никель представляют собой твёрдые серебристо-белые металлы (с температурами плавления 1494 и 1455 °С соответственно), прочные и пластичные. Подобно железу, они легко намагничиваются. Однако спутать с железом их невозможно — оба металла настолько устойчивы к коррозии, что не тускнеют на воздухе и лишь очень медленно растворяются в кислотах. Многие их сплавы обладают уникальными свойствами. Наиболее известны хромо-кобальтовые сплавы — лёгкие и прочные, применяемые для изготовления авиатурбин. Сплав никеля с железом незаменим в микроэлектронике, а медно-никелевый сплав монель — широко используемый конструкционный материал.

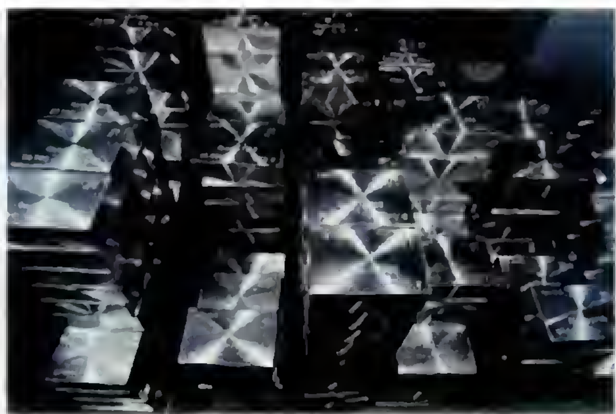
Но чаще всего мы сталкиваемся с другим медно-никелевым сплавом, тем, из которого изготовляют монеты. В США с 1866 г. из него чеканят пятицентовые монеты. С тех пор американцы так их и называют — nickels.

Удивительно, но никель (обычно в виде сплавов с медью) содержался в монетах и металлической посуде, изготовленных в разных частях света ещё до новой эры. Некоторые соединения кобальта были известны древним египтянам. Сплавляя обожжённые кобальтовые руды с песком и поташом (карбонатом калия) и затем измельчая сплав, получали порошок синего цвета. Его использовали для изготовления цветного непрозрачного стекла. Кстати, соединения кобальта и никеля в водном растворе тоже красиво окрашены: соли Co^{2+} имеют розовый цвет, а Ni^{2+} — зелёный.

По химическим свойствам кобальт и никель похожи на железо, но в ряду Fe — Co — Ni устойчивость степени окисления +3 падает. Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II) нерастворимы в воде и обладают только основными свойствами.

ШЕСТЬ БЛАГОРОДНЫХ

В короткой форме периодической системы в VIII группу наряду с железом, кобальтом и никелем входят шесть платиновых металлов. Другое их название — благородные металлы. Платина была известна в Южной Америке ещё в доколумбовы времена. По цвету и блеску этот металл похож на серебро, поэтому испанцы, покорившие большую часть континента, и называли его платиной *(исп.* platina — уменьшительное от plata — «серебро»). Свойства платины описал испанский офицер дон Антонио де Ульоа в 1748 г. Спустя полвека, в 1803—1804 гг., были выделены спутники платины — палладий, родий, иридий и осмий. Последний металл платинового семейства открыт в 1844 Г. профессором Казанского



Платина — серовато-белый пластичный металл, довольно мягкий и ковкий.

*Все шесть платиновых металлов — тугоплавкие серебристо-серые вещества, различающиеся по твёрдости: платина ($t_{пл}$=1769°С) и палладий ($t_{пл}$=1554°С) — мягкие и пластичные, осмий ($t_{пл}$=3027 °С) и рутений ($t_{пл}$=2334 °С)— хрупкие, родий ($t_{пл}$=1963 °С) и иридий ($t_{пл}$ = 2447 °С) — твёрдые и прочные.

университета Карлом Карловичем Клаусом (1796—1864) и назван рутением (от *лат.* Ruthenia — «Русь»).

Платиновые металлы обычно встречаются вместе в самородном виде или в форме соединений, напри-

мер сульфидов. Многие химики потратили годы на разработку методов их разделения. Из десятков уравнений химических реакций, описывающих этот трудоёмкий процесс, приведём для иллюстрации лишь три: растворе-

МОНЕТЫ VIII ГРУППЫ

Считается, что первые в истории человечества монеты были отчеканены в VII в. до н. э. в Лидийском царстве из электрума — природного сплава золота с серебром, содержащего до 30% серебра. В последующие века основными монетными металлами стали золото, серебро и медь.

Во второй половине XIX в. к этим трём металлам добавился и четвёртый — никель. Из чистого никеля отчеканены, например, современные 50-франковые бельгийские монеты. Но чаше используют медно-никелевый сплав. Интересно, что в древней Бактрии делали монеты из почти современного медно-никелевого сплава, содержащего 20 % никеля. Этот состав соответствовал естественным рудным залежам.

Случаи использования для изготовления монет других металлов VIII группы немногочисленны. В Византии, а также в средневековом Китае и Японии в ходу были железные деньги. Сегодня из железа (вернее, из стали) отчеканены монеты Боливии, Бразилии, Нидерландов, Индии, Италии и других стран, а также российские и украинские копейки и пятачки. Стальные монеты стойки к истиранию, часто в них есть

легирующие добавки хрома. Так, некоторые итальянские монеты содержат 18,25% хрома, украинские — 16,82%. Монеты из чистого железа выпускались в Люксембурге и Финляндии.

Из драгоценных металлов сейчас чеканят в основном памятные и юбилейные монеты. Так, в нашей стране помимо золотых и серебряных выпускают монеты из палладия 999 пробы (5, 10 и 25 рублей) и платины 999 пробы (25, 50 и 150 рублей). Платиновые выпускались ещё к Московской Олимпиаде 1980 г, а палладиевые впервые отчеканены' в 1988 г. — к 1000-летию Крещения Руси. Платиновые монеты в конце XX в. чеканились и в других странах, причём не в самых крупных, таких, как Гибралтар, Заир, Лесото, Макао, Панама, Папуа—Новая Гвинея, Сингапур, Тонга...

Монеты из металлов платиновой группы предназначены в основном для коллекционеров и выпускаются малыми тиражами. Но был в истории России период (с 1828 по 1845 г.), когда платиновые монеты достоинством 3, 6 и 12 рублей находились в обращении. Одних только трёхрублёвых монет было отчеканено более 200 тыс. — это уникальное явление в мировой практике. Объясняется оно началом добычи на уральских рудниках платины, которая не находила в те годы промышленного применения.

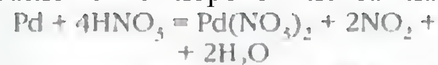
Владельцы рудников Демидовы извлекали большую выгоду от продажи платины правительству. В 1845 г. по настоянию нового министра финансов выпуск платиновых монет был прекращён, и все они срочно изъяты из обращения. Причины этой экстренной меры называют разные. Говорят, что боялись подделки монет за границей (где платина была якобы дешевле) и их тайного ввоза в Россию. Однако ни одной поддельной монеты среди изъятых не обнаружили. По другой версии, более правдоподобной, спрос на платину и её цена в Европе выросли настолько, что металл в монетах стал дороже их номинала. Но тогда уже следовало опасаться другого: тайного вывоза монет из России для их переплавки и продажи слитков...

Интересно, что Майкл Фарадей на своей популярной лекции о платине, прочитанной 22 февраля 1861 г., показывал русские платиновые монеты. Проанализировав их состав, он нашёл, что в монетах содержится 97% платины, 1,2% иридия, 0,5% родия, 0,25% палладия и другие примеси. Фарадей отдал должное российским мастерам, сумевшим отчеканить деньги из недостаточно очищенной и потому довольно хрупкой платины.

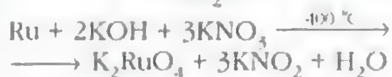


Монеты из металлов VIII группы — палладия, железа, сплава железа с хромом, никеля.

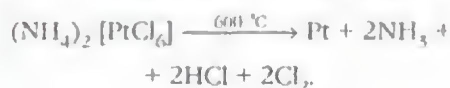
ние палладия в азотной кислоте, щелочное окислительное сплавление рутения и термическое разложение хлорокомплекса платины с образованием светло-серого порошка губчатой платины:



$$Pd + 4HNO_3 = Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$



$$Ru + 2KOH + 3KNO_3 \xrightarrow{400\ ^\circ C} K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$



$$(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{600\ ^\circ C} Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2.$$

По данным каталогов 2000 г. ведущих зарубежных фирм, производящих реактивы, средняя цена платиновых металлов составляет (за единицу принята цена золота): Pd, Ru — 0,4; Pt — 1; Ir — 1,2; Os — 1,9; Rh — 2,8. Следует отметить, что биржевые цены на эти металлы (как и на золото) могут значительно колебаться в зависимости от спроса и предложения. Так, на Лондонской бирже цена на золото снизилась с 410 долларов за тройскую унцию (31,1 г) в январе 1996 г. до 237 долларов в июле 1999 г., после объявления Англии о намерении продать за пять лет 50% своих золотых запасов, т. е. 450 т.

Применение платиновых металлов основано главным образом на их химической инертности, а также на высокой каталитической активности. Посуда из платины необходима при работе с сильно

коррозионными веществами, например расплавами фторидов. Сетка из платино-родиевого сплава служит катализатором в производстве азотной кислоты на стадии окисления аммиака.
Интересное свойство одного из платиновых металлов, палладия, — способность обратимо поглощать водород: при 80 °С и атмосферном давлении 1 объём металла поглощает до 900 объёмов водорода. Водород находится в металле в атомарном виде и обладает высокой химической активностью. Палладий применяют в качестве катализатора в реакциях гидрирования —- присоединения водорода к ненасыщенным органическим соединениям. Используют палладий и в

МЕДАЛЬ ВОЛЛАСТОНА

Среди многочисленных знаков отличия, которыми награждают выдающихся учёных, есть одна медаль, которая сделана из чистого палладия. Это медаль имени Волластона, присуждаемая ежегодно Лондонским геологическим обществом. Чем же так прославился Уильям Хайд Волластон (1766—1828)? Ещё в конце XVIII в. он был мало кому известным лондонским врачом. В то время многие врачи являлись также аптекарями, а значит, и химиками. Волластон оказался неплохим химиком, он изобрёл новый способ изготовления платиновой посуды и наладил её производство.
Разбогатев таким образом, Волластон навсегда оставил медицинскую практику и посвятил себя химии и минералогии. Его основной научной задачей стало выделение платины из руд и её очистка. В ходе исследований Волластон отделял и анализировал все примеси. Результатом этих работ стало открытие палладия и родия. Родий учёный назвал так по розовому цвету его солей (от *греч.* «родон» — «роза»), а палладий получил своё имя в честь недавно открытой немецким астрономом Генрихом Ольберсом малой планеты Паллады (Афина Паллада — греческая богиня мудрости). В 1804 г. Волластон обнаружил в горных породах самородный палладий, а затем сумел изготовить и первый слиток чистого палладия.
В эти же годы английский химик Смитсон Теннант (1761 ——1815) выделил ещё два платиновых металла — иридий (от *греч.* «иридос» — «радуга») и осмий (от *греч.* «осме» — «запах»; оксид OsO_4 имеет неприятный запах).

ювелирном деле. Он хорошо полируется и не тускнеет на воздухе, в оправу из палладия помещают многие драгоценные камни. Большое количество родия идёт на производство катализаторов полного сгорания автомобильного топлива — они позволяют очистить выхлопные газы от вредных примесей.
Химия платиновых металлов очень сложна. Не последнюю роль в этом играет «избирательная благородность» металлов. Например, осмий, на который не действует даже царская водка, при небольшом нагревании



Кристаллы трихлорида родия и его водный раствор.



Бронзовый меч.
Саксония.
Эпоха Меровингов.

легко реагирует с кислородом воздуха, образуя летучий оксид OsO_4. И напротив, палладий, который растворяется в азотной кислоте, не реагирует с кислородом даже при 500 °С.

Основу химии платиновых металлов составляют комплексные соединения — их начали изучать ещё в XIX в. Многие из этих веществ до

сих пор носят имена учёных, их открывших. Например, комплекс $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ называют солью Воклена, а аналогичный комплекс платины $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ — солью Магнуса. Соль Пейроне *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ обладает противоопухолевой активностью и используется для лечения некоторых форм рака.

ЦАРСТВЕННАЯ СЕМЬЯ. Cu, Ag, Au

Медь, серебро и золото — эти металлы были в числе первых, освоенных человеком. Из них чеканили монеты, изготовляли предметы домашнего обихода, орудия труда и украшения. Со временем серебро и особенно золото стали универсальным мерилом материальных ценностей. Получение золота из других металлов составляло предмет алхимии — ярчайшей страницы в истории человеческой мысли, давшей начало современной химии. С тех пор жизнь людей почти до неузнаваемости изменилась, а золото по-прежнему является символом богатства и эталоном ценности...

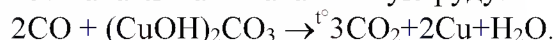
МЕДЬ

Латинское наименование меди — Cuprum — происходит от названия острова Кипр, где уже в III в. до н. э. существовали медные рудники. Русское «медь», вероятно, восходит к слову «смида», обозначавшему металл у древних германцев.

Хотя медь иногда встречается в природе в виде самородков (самый большой из найденных весил 420 т), основная её часть входит в состав сульфидных руд, например халькопирита (медного колчедана) $CuFeS_2$. Реже встречается минерал малахит — зелёный основной карбонат меди $(CuOH)_2CO_3$.

В первых металлургических процессах использовались не сульфидные руды, а именно малахит, не требующий предварительного обжига.

Восстановительную плавку проводили в глиняных сосудах, заполненных рудой и углём и помещённых в небольшую яму. Оксид углерода (II), образующийся при неполном сгорании угля, восстанавливает малахитовую руду:



$2CO + (CuOH)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 3CO_2 + 2Cu + H_2O$.

Развивающаяся при этом температура (1100—1200 °C) позволяет получить расплавленную медь ($t_{пл}$=1083 °C).

Медь — весьма мягкий металл, поэтому начиная с III тысячелетия до н. э. на смену медным изделиям стали приходить бронзовые — более твёрдые и прочные. Скорее всего бронзу (сплав меди с оловом) впервые получили случайно, при обработке руды, содержащей оба металла. На протяжении двух тысяч лет (до начала I тысячелетия до н. э.) бронза являлась основным материалом для производства орудий труда. Археологи называют эту эпоху бронзовым веком.

Чистая медь очень хорошо проводит электрический ток, уступая в этом лишь серебру, поэтому из неё делают провода. Сплав меди с никелем — константан (60% Cu, 40% Ni), напротив, отличается высоким сопротивлением — он служит основой реостатов. Бронзы (90% Cu, 10% Sn) и латуни (20—80% Cu, остальное Zn) твёрже меди, стойки к окислению, обладают малым коэффициентом трения. Они используются в химическом машиностроении и для изготовления подшипников, шестерён, редукторов. Нейзильбер (*нем.* Neusilber — «новое



Медь.



Если хлорид меди(II), подкисленный соляной кислотой, кипятить с медной фольгой, голубая окраска раствора вскоре исчезнет, и из него начнут выделяться бесцветные кристаллы хлорида меди (I): $CuCl_2+Cu=2CuCl$.

серебро») — сплав состава 50% Cu, 25 % Zn, 25% Ni — применяется в производстве медицинского оборудования и в ювелирном деле. Медно-никелевый сплав мельхиор (80% Cu, 20% Ni) идёт на изготовление медицинских инструментов, монет, посуды.

Медь применяют в гальванопластике — получении точных металлических копий различных предметов путём электролитического осаждения металла на поверхности гипсовой формы.

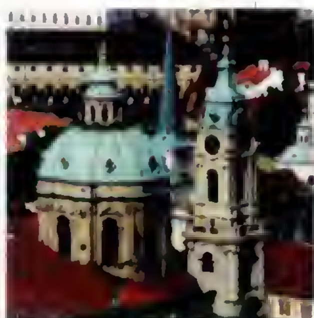
Ежегодно в мире выплавляют приблизительно 10 млн. тонн меди, и потребность в этом металле постоянно возрастает.

В отличие от своих соседей по подгруппе — серебра и золота, — медь непосредственно реагирует с кислородом. При нагревании на воздухе медные изделия чернеют, покрываясь слоем оксида меди (II) CuO. А при температуре свыше 1000 °C образуется другой оксид — Cu_2O.

Находясь долгое время на воздухе, медь покрывается плёнкой малахита, образующегося по реакции $2Cu+O_2+H_2O+CO_2=(CuOH)_2CO_3$. Именно этому веществу обязаны своим цветом бронзовые памятники и старые крыши городов Западной Европы.

В ряду напряжений медь стоит правее водорода, поэтому реагирует только с кислотами-окислителями: азотной, концентрированной серной. Исключение составляет иодоводородная кислота, которая вступает в реакцию с медью с выделением водорода и образованием очень устойчивого комплекса меди (I) $H[CuI_2]$.

Пожалуй, самое известное соединение меди — медный купорос, или пятиводный сульфат меди (II), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. В древности это вещество (его называли «витриол») получали при кристаллизации растворов, образующихся в медных рудниках во время дождя. Витриол применяли для чернения кожи, в медицине, производстве окрашенных стёкол. В наше время медный купорос используется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений, вытеснив



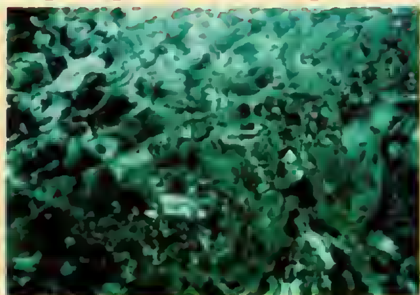
Крыши старой Праги. Во влажном воздухе медь покрывается ярко-зелёной плёнкой основного карбоната $(CuOH)_2CO_3$.

МАЛАХИТ

В природе малахит рождается там, где медные руды соседствуют с карбонатными породами: известняками, доломитами и др. Под действием подземных вод, в которых растворены кислород и углекислый газ, мель из руды переходит в раствор. Медленно просачиваясь через пористый известняк, этот раствор взаимодействует с ним, образуя основной карбонат меди — малахит. Обычно естественное формирование минералов — процесс крайне медленный. Но иногда кристаллы минералов растут чуть ли не так же интенсивно, как и растения. Лабораторные исследования показали, что малахит может расти со скоростью до 10 мкм в сутки. Это значит, что в благоприятных условиях слой самоцвета толщиной 10 см может образоваться менее чем за 30 лет. Самую большую глыбу малахита (массой 250 т) нашли на Урале в 1835 г.

Для получения искусственного малахита необходимо использовать гидротермальный синтез (от *греч.* «гидор» — «вода» и «термос» — «горячий»). Этот процесс моделирует образование минералов в земных недрах. Он основан на способности воды растворять при высокой температуре (до 500 °С) и очень вы-

соком давлении (до 3000 атм) вещества, которые в обычных условиях практически нерастворимы, например, основной карбонат меди.





Действием белого мышьяка As_2O_3 на раствор медного купороса К. В. Шееле получил зелёный осадок арсенита меди $CuHAsO_3$. Раньше его использовали в качестве зелёного пигмента (зелень Шееле), наряду с швейнфуртской зеленью $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$. Оба вещества являются сильными ядами. Краска ярь-медянка
$Cu_2(CH_3COO)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$ — основной ацетат меди (II) — гораздо безопаснее.

значительно более ядовитую соль $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ — швейнфуртскую зелень.

Медь играет важную роль в процессах жизнедеятельности организмов — она входит в состав некоторых ферментов, участвующих в реакциях окисления органических соединений. Медьсодержащий фермент цитохромоксидаза катализирует процессы тканевого дыхания. Белки, в состав которых входит медь, оказывают влияние на углеводный обмен, синтез жиров, образование витаминов Р и В. Ежедневная потребность в меди для человека составляет около 2—3 мг. Особенно богаты этим элементом молоко и дрожжи. Однако в больших количествах соединения меди вредны: приём внутрь 2 г медного купороса может привести к смерти.

СЕРЕБРО

Латинское название серебра — Argentum — связано с цветом этого металла; оно восходит к греческому «аргос» — «белый», «блестящий». Русское слово «серебро», как считают учёные, происходит от слова «серп» (серп луны). Блеск серебра напоминал таинственное лунное сияние и алхимикам, использовавшим в качестве символа элемента знак луны.

Древнейшие серебряные изделия, обнаруженные в Передней Азии, датируются V тысячелетием до н. э. Они изготовлены из самородного серебра. Часто такие самородки окрашены в светло-жёлтый цвет, так как представляют собой не чистое серебро, а сплав с золотом (греки называли его «электрон» или «электрум»), Находки серебряных самородков чрезвычайно редки (они встречаются примерно в пять раз реже золотых), поэтому неудивительно, что вплоть до конца I тысячелетия до н. э. серебро стоило дороже остальных металлов, даже золота. Ситуация изменилась лишь после того, как примерно в VI в. до н. э. древние умельцы освоили процесс выделения серебра из свинцовых руд. Некоторые свинцовые сульфидные руды, например галенит PbS, содержат значительные примеси сульфида серебра Ag_2S. При обжиге такой руды на воздухе PbS переходит в ок-



Водные растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет — это цвет ионов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.



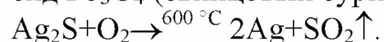
Серебро.



Блюдо работы Поля де Ламери. 1726—1727 гг. Серебро, ковка, чеканка. Государственный Эрмитаж.

* У некоторых моллюсков переносчиком кислорода в крови служит медьсодержащий белок гемоцианин, окисленная форма которого окрашена в синий цвет, а восстановленная — бесцветна.

сид Pb_3O_4 (свинцовый сурик), а серебро выделяется в свободном виде:



$Ag_2S+O_2 \xrightarrow{600\ ^\circ C} 2Ag+SO_2\uparrow$.

В наши дни основную массу серебра также получают при переработке свинцово-цинковых и медных сульфидных руд. Часто такая руда содержит всего 0,15—0,25% Ag. Выплавленный из свинцово-цинковой руды жидкий металл разделяется на два слоя: в нижнем содержится свинец, а в верхнем — цинк с примесью серебра. При нагревании этого слоя летучий цинк отгоняется в виде паров, а серебро остаётся.

Серебро — блестящий, серебристо-белый металл ($t_{пл}$=962 °C), ковкий и пластичный, легко поддающийся обработке, лучший среди металлов проводник тепла и электричества. В старину из него изготовляли монеты, вазы, кубки, ювелирные изделия, тончайшими серебряными пластинами украшали ларцы и одеяния. На Руси из серебра делали церковные сосуды, оклады икон. Мастерицы вышивали серебряными нитями. В настоящее время применение серебра не ограничивается ювелирным делом — оно идёт на производство зеркал, электрических контактов, аккумуляторов, используется в стоматологии (амальгамные пломбы делают из сплава, содержащего 65% Ag, 6% Cu, 4% Zn, 25% Sn).

КОГДА СЕРЕБРО «ПЛЮЁТСЯ»

Хотя серебро с кислородом непосредственно не реагирует, оно может растворять в себе немало этого газа. Растворимость кислорода в твёрдом серебре максимальна при температуре 450 °С, когда 1 объём металла способен поглотить 5 объёмов кислорода. Значительно больше кислорода (до 20 объёмов на 1 объём серебра) растворяется в жидком металле.

Этот процесс сопровождается красивым (и опасным) явлением, которое известно с древних времён, — разбрызгиванием серебра. Происходит оно вот почему. Когда жидкое серебро затвердевает (при температуре 962 °С), сначала, как правило, застывает верхний слой металла. На поверхности образуется корка, под которой ещё находится жидкое серебро. Если расплавленный металл поглотил много кислорода, то затвердевание сопровождается обильным высвобождением газа. Под давлением выделяющегося кислорода корка разрывается, и происходит взрывное разбрызгивание металла, словно серебро плюётся.

«НЕКОТОРЫЕ ТЯЖЁЛЫЕ И СВЕТЛЫЕ КАМНИ...»

Горы Центральной Европы — Рудные, Гарц, а также горы Богемии, Саксонии с древних времён славились богатством недр. Здесь добывали железо, золото, олово, медь, серу, мышьяк, каменный уголь и многие другие полезные ископаемые. Издавна эти места были знамениты серебряными рудниками. С 1518 по 1907 г. из серебра, месторождения которого располагались близ города Иоахимсталя (ныне Яхимов в Чехии), были отчеканены миллионы монет. Вначале они так и именовались — «иоахим-сталеры». Затем это название в Европе укоротилось за счёт первой части слова до «талера», а в России — за счёт второй — до «ефимки». Талер был в ходу по всей Европе, став самой распространённой большой серебряной монетой, от него произошло и название доллара.

Серебряные рудники Германии были тоже очень богаты. Из добывавшегося в них металла делали огромные вазы и столовые сервизы на сотни персон, на каждый из которых расходовали тонны серебра! Легенда приписывает открытие одного из месторождений германскому императору Оттону I (912—973) и его егерю. Вот как она выглядит в изложении М. В. Ломоносова: «Сей государь, будучи в Гарцских горах, забавлялся немалое время охотою и некогда послал своего охотника, называемого Раммелем, в тамошний лес для ловли диких зверей, за которыми он, гнавшись до горы, где ныне рудники учреждены в великом множестве, не мог за дичью ради трудности на коне следовать, для того, привязав его к дереву, за зверьми пеш помчался. А когда к коню назад возвратился, то увидел, что он, господина своего с нетерпением ожидая, землю копытами разрыл и из ней выбил некоторые тяжёлые и светлые камни. Сии камни взяв, Раммель привёз и показал самому императору, который, через пробование удостоверившись, что они металл в себе содержат, велел учредить заводы на том месте. Оная гора и поныне именем помянутого егеря Раммельсберг называется».

После открытия Америки множество самородков серебра было найдено на территории современных Перу, Чили, Мексики, Боливии. Один из них, обнаруженный в Чили и имевший форму пластины, весил 1420 кг. Но «чемпионом» считается самородок, найденный в канадской провинции Онтарио, — так называемый «серебряный тротуар» длиной 30 м. Из него выплавили 20 т чистого серебра!

Внешний вид самородного серебра замечательно описал Ломоносов: «Второй высокий металл называется серебро. Цвет его столь бел... что ежели серебро совсем чисто, то кажется оно издали бело, как мел... В земле находится часто очень чисто, а больше в листках или волосах, подобно тонкой и кудрявой проволоке, а иногда в нарочито великих глыбах».

*Пломбу изготовляют, добавляя к серебряному сплаву ртуть и тщательно растирая смесь. После отжима пломбы в ней остается 40 % Hg, но эта ртуть не опасна, так как входит в состав прочных интерметаллидов — Ag_2Hg_2, Sn_7Hg и др.

СЕРЕБРЯНАЯ ЧЕРНЬ. ПАТИНА НА БРОНЗЕ

Иногда поверхность серебряных изделий покрывают слоем *черни* — плёнки из сульфида серебра Ag_2S. В зависимости от толщины и способа получения цвет черни изменяется от бархатисто-серого

до чёрного. Предметами и ювелирными украшениями, выполненными в технике серебряной черни, прославились мастера города Великий Устюг. Для получения черни мастер готовит особый состав — *серную печень,* которая представляет собой порошок, состоящий из смеси тиосульфата и полисульфидов калия. Они образуются при сплавлении серы с поташом в массовом соотношении 1:1,5


$4K_2CO_3+14S+O_2 = 2K_2S_5+2K_2S_2O_3+4CO_2$.

Традиционный способ покрытия изделия чернью заключается в нанесении серной печени на поверхность серебряного изделия, по которой острой иглой процарапан (гравирован) рисунок. Серная печень застревает в бороздках, нанесённых гравировальной иглой. При нагревании изделия серная печень сплавляется с серебром, окрашивая бороздки в чёрный цвет. Затем поверхность предмета аккуратно полируют до достижения металлического блеска.

По другому методу чернение производится погружением серебряных изделий в нагретый до 60—70 °С раствор серной печени. В том случае когда необходимо покрыть чернью не всё изделие, а лишь его часть, раствор серной печени аккуратно наносят кисточкой на нагретый серебряный предмет.

Согласно описанию Плиния Старшего, секретом изготовления серебряной черни владели уже в Древнем Египте. «В Египте серебро... раскрашивают... то есть расписывают, а не чеканят серебро... А делается это таким образом: с серебром смешивают одну третью часть тончайшей кипрской меди и столько же самородной серы, сколько серебра, и плавят в глиняном сосуде, закрытом глиной; плавить нужно до тех пор, пока крышка не раскроется сама», — говорится в «Естественной истории».

Поверхность серебра можно не только почернить, но и окрасить в другие цвета. Зеленовато-серый цвет приобретают серебряные предметы, выдержанные в течение нескольких минут в кипящем растворе, который готовят, растворяя 10 г иодида калия в 10 мл воды с последующим добавлением 30 мл концентрированной соляной кислоты. Металл покрывается тончайшей плёнкой иодида серебра, которая и придаёт изделию зеленовато-серый оттенок. Плёнка разлагается на свету с образованием мельчайших частичек серебра, также окрашивающих поверхность.

Особый интерес представляет патинирование поверхности изделий из меди и бронзы. *Патиной* называют тонкую плёнку, которая не только предохраняет металл от коррозии, но и окрашивает в определённый цвет.

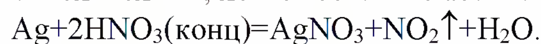
Для нанесения патины необходимо тщательно очистить поверхность от жировых загрязнений, пыли и продуктов коррозии. Оксидные плёнки снимают, обрабатывая изделие растворами кислот. Затем его надо обязательно промыть под струёй воды. Легче всего провести патинирование, погрузив предмет в специально приготовленный раствор.

Для получения золотисто-коричневого оттенка в литре воды растворяют 20 г медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 5 г перманганата калия $KMnO_4$, выдерживают предмет 4—5 минут, а затем вынимают и полируют поверхность сухой ветошью. При использовании того же раствора, но нагретого до температуры кипения, удаётся получить патину тёмно-коричневого цвета.

Патину серо-чёрного или тёмно-коричневого цвета можно создать, пользуясь раствором серной печени. Матово-зелёная патина образуется при погружении медных или бронзовых изделий в раствор 20 г карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ и 2 г хлорида аммония NH_4Cl в 100 мл воды. По химическому составу такая патина близка малахиту — основному карбонату меди $(CuOH)_2CO_3$

Серебро не окисляется кислородом, однако, по словам Плиния Старшего, «тускнеет от лечебных вод и от солёных ветров», покрываясь чёрным слоем сульфида серебра: $4Ag+2H_2S+O_2=2Ag_2S+2H_2O$.

В ряду напряжений серебро стоит правее водорода, поэтому оно взаимодействует лишь с кислотами-окислителями, легче всего — с азотной кислотой:


$Ag+2HNO_3(\text{конц})=AgNO_3+NO_2\uparrow+H_2O$.

Нитрат серебра (ляпис) прекрасно растворим в воде (в 100 г воды при 20 °С растворяется 228 г $AgNO_3$) и является исходным веществом для получения других соединений серебра. При 209 °С он плавится, а при нагревании до 300 °С разлагается, образуя серебро: $2AgNO_3=2Ag+2NO_2\uparrow+O_2\uparrow$.

Ляпис оказывает на кожу прижигающее и вяжущее действие, его используют в медицине в виде ляписных карандашей.
Гидроксид серебра AgOH является сильным основанием, однако он на-
*Большинство солей серебра малорастворимы в воде. Хорошо растворимы лишь нитрат $AgNO_3$, ацетат CH_3COOAg, перхлорат $AgClO_4$ и фторид AgF.

столько неустойчив, что при действии на раствор $AgNO_3$ щёлочи выпадает не AgOH, а бурый осадок оксида Ag_2O. Бесцветный раствор, образующийся при взаимодействии Ag_2O с раствором аммиака: $Ag_2O+2NH_3+H_2O=2[Ag(NH_3)_2]OH$, уже в XVII в. использовали для серебрения зеркал.
В 1727 г. немецкий учёный Иоганн Генрих Шульце (1687—1744) обнаружил, что некоторые соли серебра, например хлорид AgCl, на свету разлагаются с образованием металла. Ещё легче этому подвержены AgI и AgBr — они входят в состав эмульсии чёрно-белой фотоплёнки.

СЕРЕБРО В МЕДИЦИНЕ

Серебро с давних времён используют для лечения различных болезней. В наши дни в медицинской практике применяют нитрат серебра и коллоидные препараты серебра — колларгол и протаргол, в которых этот металл находится в растворе в виде мельчайших твёрдых частиц. Чтобы они не выпадали в осадок, в препараты вводят специальные стабилизирующие добавки. В колларголе это яичный белок — альбумин. Сухой колларгол — синий порошок, содержащий около 75 % серебра. Колларгол и протаргол в виде водных растворов и мазей применяют для смазывания воспалённых слизистых оболочек верхних дыхательных путей, в глазных каплях, для промывания гнойных ран, при рожистых воспалениях и т. д.
Использование нитрата серебра обусловлено прежде всего его антимикробной активностью. В небольших концентрациях препарат оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, а в более крепких растворах прижигает ткани. Чаше всего нитрат серебра в виде 1—2-процентных водных растворов применяют наружно для лечения глазных и кожных заболеваний. Иногда 0,06-проиентный раствор назначают внутрь — в качестве противовоспалительного средства при хроническом гастрите и язве желудка (под действием соляной кислоты желудочного сока нитрат серебра быстро превращается в плохо растворимый хлорид серебра). Сплав одной части нитрата серебра и двух частей нитрата калия под названием «ляпис» применяют для наружного прижигания.
Хорошо известно бактерицидное действие малых концентраций серебра
на питьевую воду. При содержании ионов этого металла до 10—30 частей на миллиард (т. е. до 10—30 мг серебра в тонне воды) предотвращается рост бактерий и других микроорганизмов. В то же время при содержании серебра 50 мг/т воду можно пить без вреда для здоровья, и вкус её при этом не изменяется. Вот почему препараты на основе серебра всё шире используют для стерилизации питьевой воды (в бытовые фильтры обычно помещают «посеребрённый» активированный уголь, выделяющий в воду малые дозы этого металла). Воду в бассейнах, как правило, дезинфицируют хлором. Но было предложено насыщать её бромидом серебра. Насыщенный раствор AgBr, содержащий 60 мг/м^3 серебра, безвреден для здоровья человека, но губителен для микроорганизмов и водорослей. Помимо насыщения воды малорастворимыми солями серебра используют и активное растворение металла путём электролиза, что позволяет строго дозировать концентрацию ионов серебра в воде.
Бактерицидное действие ничтожно малых концентраций ионов Ag^+ объясняется тем, что они вмешиваются в жизнедеятельность микробов, мешая работе биологических катализаторов — ферментов. Соединяясь с цистеином — аминокислотой, входящей в состав фермента, ионы серебра нарушают его нормальную работу. Аналогично действуют и ионы некоторых других тяжёлых металлов, например меди или ртути, но они намного токсичнее серебра, а главное, их хлориды

хорошо растворяются в воде и потому представляют опасность для здоровья людей. Любая же растворимая соль серебра в организме человека быстро превращается в хлорид, растворимость которого в воде при комнатной температуре составляет менее 2 мг/л.
Однако, как это часто бывает, то, что полезно в малых дозах, губительно в больших. Не является исключением и серебро. Так, введение животным значительных концентраций его ионов вызывает снижение иммунитета, изменения в сосудистой и нервной тканях головного и спинного мозга, а дальнейшее увеличение дозы приводит к заболеваниям печени, почек, щитовидной железы. Описаны случаи тяжёлого нарушения психики у людей при отравлении препаратами серебра. К счастью, в нашем теле через 1—2 недели остаётся всего 0,02—0,1% введённого серебра, остальное выводится из организма.
Тот, кто вынужден в течение многих лет иметь дело с серебром и его солями, рискует заболеть аргирией: поступающее в организм серебро медленно отлагается в соединительной ткани, на стенках капилляров почек, костного мозга, селезёнки и т. д. Накапливаясь в коже и слизистых оболочках, оно придаёт им серо-зелёную или голубоватую окраску, наиболее ярко выраженную на открытых участках тела, подвергающихся действию света.
Развивается аргирия достаточно медленно: сильное потемнение кожи наблюдается лишь спустя десятки лет. Вернуть ей прежний цвет уже не удаётся. При аргирии человек может не испытывать никаких болезненных ощущений или расстройств (если, конечно, не поражены роговица и хрусталик глаза), а поэтому её лишь условно называют болезнью. Есть тут даже один плюс — аргирия исключает инфекционные заболевания: человек настолько «пропитан» серебром, что оно убивает все болезнетворные бактерии, попадающие в организм.

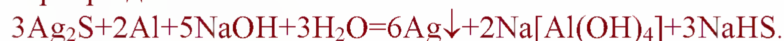
ЕСЛИ ФАМИЛЬНОЕ СЕРЕБРО ПОТЕМНЕЛО

При длительном хранении на воздухе серебряные изделия (ложки, кресты, украшения) тускнеют — покрываются тончайшим слоем сульфида серебра:



$4Ag+2H_2S+O_2=2Ag_2S+2H_2O$.

Для того чтобы вернуть изделию прежний блеск, необходимо снять образовавшуюся сульфидную плёнку. Это можно сделать химическим путём. По одному из методов изделие кипятят в содовом растворе в алюминиевой посуде или в любой другой, но с добавлением кусочков алюминия (проволоки, фольги). В щелочной среде, образующейся при гидролизе соды, алюминий восстанавливает серебро до металла:



$3Ag_2S+2Al+5NaOH+3H_2O=6Ag\downarrow+2Na[Al(OH)_4]+3NaHS$.

В старину потускневшие серебряные предметы опускали на несколько минут в раствор цианистого калия
KCN. В настоящее время использования ядовитого цианида реставраторы стараются избегать: его заменяют роданидом калия KSCN или аммония NH_4SCN. Оба эти вещества связывают ионы Ag^+ в прочные комплексные соединения, например $K[Ag(SCN)_2]$.
Эффективным средством для очистки поверхности серебряных изделий является водно-спиртовый раствор тиомочевины NH_2—C(S)—NH_2 в смеси с соляной или ортофосфорной кислотой, в который рекомендуется также добавить поверхностно-активное вещество, например небольшое количество стирального порошка.
Серебро, использующееся в ювелирном деле, представляет собой не чистый металл, а сплав с медью. Примесь меди часто придаёт серебряным изделиям желтоватый оттенок. Чтобы избежать этого, ювелиры отбеливают такие сплавы: изделие прокаливают на воздухе при температуре около 600 °С. Серебро не вступает в реакцию с кислородом, а атомы меди, находящиеся на поверхности, окисляются с образованием оксида меди (II) CuO. Затем изделие, охлаждённое до комнатной температуры, погружают в 5—10-процентный раствор серной кислоты. Оксид меди превращается в растворимый $CuSO_4$, а поверхность обогащается серебром. Однако многократное повторение такой

операции может привести к деформациям серебряного изделия. Поэтому в ряде случаев отбеливание поверхности проводят, погружая предмет в подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия $KMnO_4$ или персульфата калия $K_2S_2O_8$. При очистке ювелирных изделий следует помнить, что подкисленные растворы могут ухудшить качество поверхности эмалей, драгоценных и полудрагоценных камней, стекла. В этом случае рекомендуется использовать раствор тиосульфата натрия.

Для удаления с серебряных предметов жирового налёта или сажи, применяют органические растворители — этиловый спирт, ацетон, четырёххлористый углерод, а также растворы поверхностно-активных веществ.

Замечено, что болезнетворные бактерии в воде погибают уже при содержании в ней серебра 10^{-9} г/л — такая концентрация ионов Ag^+ создаётся при внесении в воду серебряных предметов. Недаром наши предки предпочитали есть из серебряной посуды! Вода, настоянная на серебре, хранится сколь угодно долго. В современной медицине серебряная вода используется при стерилизации и для лечения гнойных поражений и долго незаживающих ран.



ЗОЛОТО

Испокон веков мерцающий блеск золота возбуждал людскую алчность, манил вдаль бесчисленных искателей приключений, становился причиной кровавых войн. «О, если бы оно могло быть совсем изгнано из жизни!» — восклицал Плиний Старший. Ещё в глубокой древности золотистый цвет металла ассоциировался в сознании людей с цветом солнца. Так, по одной из версий, русское название металла происходит от слова «солнце». Латинское название элемента (Aurum) в переводе означает «жёлтый».

Золото, не изменяющееся при хранении на воздухе, не поддающееся

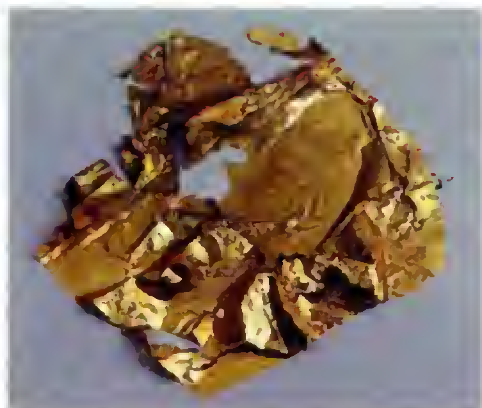
ржавлению, являлось символом вечности. Алхимики называли его царём металлов, совершеннейшим из всех веществ. Превращение неблагородных металлов в золото было заманчивой мечтой многих средневековых учёных. Интересно, что сегодня это превращение стало возможным с помощью ядерных реакций, однако искусственное золото оказывается намного дороже природного. Образец такого золота, полученный при облучении нейтронами изотопа ртути ^{196}Hg, хранится в Чикаго в Музее науки и промышленности. Алхимики удивились бы ещё сильней, узнай они, что само золото в ядерных реакциях служит сырьём для получения

ОШИБКА ИНЖЕНЕРА ГАРИНА

Герой известного романа А. Н. Толстого «Гиперболоид инженера Гарина» надеялся разбогатеть, найдя в глубинах Земли «золотой слой». Кульминационный момент описан весьма подробно, но... Давайте вчитаемся.
«Гарин, Чермак и инженер Шефер опускались в лифте в глубину главной шахты...
...Стоя внутри кротовой системы на кольцевой площадке, Гарин наблюдал необычайное явление. Сверху, с воронки, собирающей газы, пошёл ртутный дождь. Пришлось прекратить действие гиперболоидов. Ослабили замораживание на дне шахты. Черпаки прошли оливин и брали теперь чистую ртуть. Следующим номером, восемьдесят первым, по таблице Менделеева за ртутью следовал металл таллий. Золото (по атомному весу — 197,2 и номеру — 79) лежало выше ртути по таблице.
То, что произошла катастрофа и золота не оказалось при прохождении сквозь слои металлов, расположенных по удельному весу, понимали только Гарин и инженер Шефер. Это была катастрофа!..
Гарин опустил голову. Он ожидал чего угодно, но не такого жалкого конца... Шефер рассеянно протянул перед собой руку, ладонью вверх, ловя падающие из-под воронки капельки ртути. Вдруг он схватил Гарина за локоть и увлёк к отвесной лестнице. Костлявое, детски-простоватое лицо его светилось радостью.
— Это же золото! — крикнул он, хохоча. — Мы просто бараньи головы... Золото и ртуть кипят рядом. Что получается? Ртутное золото!.. Глядите же! — Он разжал ладонь, на которой
лежали жидкие дробинки. — В ртути золотистый оттенок. Здесь девяносто процентов червонного золота!
Золото, как нефть, само шло из земли... От шахты на северо-восток срочно строился ртутопровод. В левом крыле замка, примыкающем к подножию башни большого гиперболоида, ставили печи и вмазывали фаянсовые тигли, где должно было выпариваться золото.
Гарин предполагал довести на первое время суточную продукцию золота до десяти тысяч пудов, то есть до ста миллионов долларов в сутки».
Любопытно, конечно, что, когда писался роман, грамм золота стоил чуть больше 60 центов, а сейчас — примерно 10 долларов. Но для химика интереснее ошибки, допущенные писателем. Одна из них, как говорится, лежит на поверхности: золото и ртуть не «кипят рядом». У ртути температура кипения самая низкая среди всех металлов (всего 357 °C), тогда как у золота она равна 2880 °C!
Другая ошибка встречается не только у Толстого, но иногда даже и в специальной литературе. Почему-то укоренилось мнение, что золото хорошо растворяется в ртути.
Очевидно, это связано со старинным, так называемым ртутным способом его добычи. Дело в том, что ртуть хорошо смачивает (но не обязательно растворяет) многие металлы, в том числе и золото (как вода смачивает, но не растворяет стекло). Размолотую золотоносную породу обрабатывали ртутью, так что частички драгоценного металла прилипали к ней и смачивались со всех сторон. Поскольку при этом золотые частицы как бы исчезают, казалось, что драгоценный металл растворился.
Затем ртуть отгоняли, а золото оставалось в перегонном аппарате. Недостатки этого метода — высокая ядовитость ртути и неполнота выделения золота: самые мелкие его частицы смачиваются ртутью плохо.
Истинная растворимость золота в ртути была достаточно точно измерена ещё в середине XIX в. и оказалась равной всего лишь 0,14% (современное значение 0,126% при 20 °C).
С другой стороны, ртуть образует с золотом химические соединения $AuHg_2$, Au_2Hg и Au_3Hg (твёрдые при комнатной температуре), где его довольно много; при высоком содержании золота возможно также образование его твёрдых растворов с ртутью — амальгам. Правда, химическая реакция, при которой появляются такие соединения, в обычных условиях идёт очень медленно. Конечно, ни химические соединения, ни твёрдые растворы золота и ртути нельзя ни «черпать с поверхности», ни пропускать по «ртутопроводу», как это пытался делать Гарин.
Ещё одна распространённая ошибка — считать червонное золото самой чистой разновидностью этого металла. У химически чистого золота — жёлтый цвет. Примеси могут делать его очень разным

— от белого до зелёного. Червонный (красный) цвет придаёт золоту, например, медь, при определённом её содержании в сплаве. Изданная в 1905 г. энциклопедия под редакцией Ю. Н. Южакова утверждает: «Червонное золото — сплав золота с медью в отношении 9:1, употребляется для чеканки монет». Примерно то же находим в словаре В. И. Даля: «Красное золото, с медным сплавом; белое, с серебряным сплавом».

285



Золотая фольга.

изотопов франция и астата — элементов, которых практически нет в природе.

Золото представляет собой золотисто-жёлтый металл *($t_{пл}$*=1064 °С), настолько мягкий и пластичный, что легко раскатывается в тончайшую фольгу, которую можно растереть в порошок. «Золото через свой изрядно жёлтый цвет и блещущую светлость от прочих металлов отлично», — писал о нём М. В. Ломоносов.

В природе золото встречается в виде мелких зёрен, перемешанных с песком или гравием — продуктами

О ЗЛАТЕ-СЕРЕБРЕ

Иногда серебряные предметы не чернеют, а зеленеют. Это верный признак того, что в сплаве кроме серебра содержится изрядное количество меди — его часто называют «низкопробным серебром». Зелёный налёт включает основной карбонат меди $(CuOH)_2CO_3$ и образуется под действием углекислого газа, паров воды и кислорода.

Некоторые сплавы, внешне очень похожие на серебро, могут вовсе не содержать драгоценного металла. Наиболее известные из них — нейзильбер *(нем.* Neusilber — «новое серебро») и мельхиор *{нем.* Melchior, искажение французского слова maillechort, образованного по именам изобретателей сплава Майо — Maillot и Шорье — Chorier). В нейзильбер входит кроме меди от 15 до 35% никеля и от 12 до 46 % цинка, а в мельхиор — от 20 до 30 % никеля, 0,8 % железа и 1 % марганца.

Чтобы узнать содержание серебра в сплаве (его пробу), а также отличить чисто серебряные изделия от изготовленных из сплавов, используют разные способы. Самый простой — реакция с так называемой пробирной кислотой для серебра, которая представляет собой раствор 3 мл концентрированной серной кислоты и 3 г дихромата калия в 32 мл воды. Каплю раствора наносят на поверхность изделия в незаметном месте. Под действием смеси серной кислоты и сильного окислителя — дихромата калия — медь и серебро переходят в сульфаты $CuSO_4$ и Ag_2SO_4, а сульфат серебра быстро превращается в нерастворимый рыхлый осадок дихромата серебра $Ag_2Cr_2O_7$ красного цвета. Он особенно хорошо заметен на поверхности, если каплю осторожно смыть водой. Красный осадок легко удалить механически, на изделии останется лишь чуть заметное светлое пятнышко.

Правда, этот метод не срабатывает, когда в сплаве меньше 25 % серебра, т. е. его проба ниже 250. (Хотя такие бедные драгоценным металлом сплавы встречаются редко.) Серебро в нём можно обнаружить, капнув на поверхность азотной кислотой, а затем на то же место — раствором поваренной соли. Если серебро в сплаве есть, появится молочное помутнение: кислота растворяет

небольшое количество металла, а хлорид-ионы дают с ионами серебра белый осадок нерастворимого хлорида AgCl. Для более точного определения пробы ювелиры используют пробирный камень с отшлифованной матовой поверхностью. Изделием проводят по нему и оставленный след сравнивают с цветом штрихов от эталонных сплавов известной пробы.

Таким же способом устанавливают и пробу золотых предметов. Для приблизительного её определения применяют также химический метод: штрих на пробирном камне обрабатывают специальными растворами. Концентрированная 72-процентная азотная
кислота полностью растворяет след от золотого сплава меньше 333 пробы. Если штрих окрасился в коричневый цвет, проба золота — от 333 до 500, а если изменений не было — выше 500. Коричневый след — это мелкораздробленное золото, оставшееся после растворения других металлов (меди, серебра) в сплаве. С помощью смеси азотной и соляной кислот можно за несколько минут установить приблизительное содержание золота в сплавах с пробой от 1 60 до 1000 (чистое золото).

Более точные результаты получают, сравнивая цвета штрихов, оставленных испытуемым изделием и специальной пробирной иглой. Иглы используются разные, содержание не только золота, но также меди и серебра в них неодинаковое. Дело в том, что даже при постоянной пробе (например, 585-й) золотые изделия могут сильно отличаться по цвету. Это зависит от вида и содержания сплавленного с золотом металла (его называют лигатурным). Так, в зависимости от соотношения серебра и золота сплав может иметь белый, жёлтый или даже зелёный оттенок. Медь делает золото красноватым, а сплав, содержащий 9% серебра и 32,5% меди, приобретает оранжевый цвет. Реже применяются другие лигатуры. Например, кадмий придаёт золоту зеленоватый оттенок, цинк — белый, никель — бледно-жёлтый. А так называемое белое золото содержит серебро и палладий.

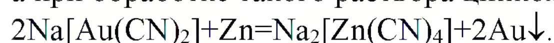


Промывание золотоносной руды. Гравюра из книги Г. Агриколы «О горном деле и металлургии». Издание 1557 г.

разрушения золотоносных пород. Правда, иногда находят и крупные самородки — массой несколько десятки килограммов.

Древние египтяне выделяли золото из золотоносных жил, пронизывающих кварцевые породы. Многократно раскаляя скалу в огне и обливая её холодной водой, люди дробили камень, затем толкли его в ступах, мололи и лишь после этого промывали водой, раскладывая на наклонной плоскости. Отмытое золото сплавляли в слитки. Во времена Древнего Рима главным поставщиком золота была Испания, где его вымывали из земли, извлекаемой из рудников.

Добычу золота в Средние века подробно описал немецкий учёный Георг Агрикола (1494—1557). Золотоносную руду перемалывали в муку и перемешивали в специальных бочках, на дне которых находилась ртуть. Ртуть смачивала и частично растворяла золото с образованием амальгамы. Её отделяли от остальной породы и разлагали нагреванием. Ртуть при этом улетучивалась, а золото оставалось в перегонном аппарате.

С XIX в. для извлечения драгоценного металла стали применять цианидный метод: на воздухе золото взаимодействует с раствором цианида натрия, образуя комплексную соль — дицианоаурат (I) натрия:
$4Au+8NaCN+2H_2O+O_2=4Na[Au(CN)_2]+4NaOH$,
а при обработке такого раствора цинком выделяется в свободном виде:

$2Na[Au(CN)_2]+Zn=Na_2[Zn(CN)_4]+2Au\downarrow$.
Сегодня золотоносными считаются породы с содержанием золота более 0,0001%. Учёные установили, что некоторые микроорганизмы способны поглощать золото. На этом открытии основан перспективный биохимический метод извлечения золота из отвальных пород.
Около половины производимого в мире золота используется в ювелирном деле. Ювелиры никогда не работают с чистым металлом, ведь он настолько мягок, что легко царапается и деформируется. Золото, содержащее примеси других металлов — меди, серебра, железа, — часто имеет тот или иной цветовой оттенок: от жёлтого и красновато-коричневого до розоватого или даже зеленоватого.
Благодаря высокой электропроводности и химической инертности золото активно используется в современной технике: тонким слоем этого металла покрывают контакты,



Добыча золота.
Миниатюра из «Книги о простейших лечебных средствах»
Платтеария Маттеуса.
Франция.
Середина XV в.



Золотой самородок.

электронагреватели, корпусы часов. На изготовление американского космического корабля «Колумбия» было израсходовано около 40 кг золота.

Ещё одна область применения этого металла — медицина. В конце ХГХ в. немецкий микробиолог Роберт Кох обнаружил, что тетрацианоаурат (III) калия $K[Au(CN)_4]$ прекращает рост туберкулёзных бактерий, а с 20-х гг. XX в. препараты золота, например санокризин $Na_3[Au(S_2O_3)]\cdot 2H_2O$, стали применять для лечения туберкулёза, артрита а также в качестве противовоспалительного средства.

Золото необычайно устойчиво к действию большинства окислителей: оно не реагирует с кислородом и не вытесняет водород из кислот. Однако говорить о полной инертности золота неверно: о его способности взаимодействовать с царской водкой знали уже алхимики. Наиболее традиционным методом окисления золота является обработка золотой фольги хлором в среде концентрированной соляной кислоты: $2Au+3Cl_2+2HCl=2H[AuCl_4]$. Из образующейся при этом золотохлороводородной кислоты получают другие соединения золота. Все они легко могут быть восстановлены до металла.

ТРОЕ ИЗ БАТАРЕЙКИ. Zn, Cd, Hg



Георг Агрикола.

ЦИНК

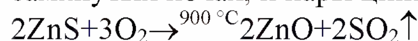
Древние металлурги знали, что если минерал галмей (смитсонит $ZnCO_3$) нагреть с углём в присутствии меди, то образуется слиток, по цвету напоминающий золото (впоследствии этот медно-цинковый сплав стали называть латунью). Однако в семёрку известных с древности металлов (железо, медь, золото, серебро, олово, ртуть, свинец), цинк не вошёл, так как его не удавалось выделить в чистом виде. При прокаливании галмея с углём без меди получался странный белый порошок — оксид ZnO, образующийся при взаимодействии паров цинка с кислородом воздуха. Металлический цинк люди научились выплавлять только к началу новой эры. Для этого галмей нагревали с углём в закрытых сосудах, а выделяющиеся пары конденсировали в охлаждаемых глиняных ретортах. Технология по тем временам была достаточно сложной, а химической сути процесса тогда не понимали, поэтому к X в. секрет изготовления цинка оказался утрачен. Вновь о цинке вспомнили спустя несколько столетий. Алхимик Андреас Либавий назвал его восьмым металлом, присоединив к



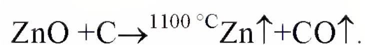
Цинк — серебристо-белый металл ($t_{пл}$=420 °С, $t_{кип}$=906 °С), хрупкий при комнатной температуре. При хранении на воздухе он приобретает лёгкий голубоватый оттенок, покрываясь тонкой плёнкой оксида ZnO или основного карбоната $2ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$, предохраняющей его от дальнейшего окисления.

семи металлам древности. А название «цинк» впервые встречается у Парацельса. Выплавку цинка описал Георг Агрикола в своём труде «О горном деле и металлургии». Однако промышленное производство этого металла наладили только в 1743 г. в Бристоле (Англия).

С тех пор принципиальных изменений способ выделения цинка не претерпел: цинксодержащую руду (например, цинковую обманку ZnS) обжигают, образовавшийся оксид нагревают с углём в замкнутых печах, и пары цинка конденсируют:



$2ZnS+3O_2 \xrightarrow{900\ ^{\circ}C} 2ZnO+2SO_2\uparrow$


$ZnO + C \xrightarrow{1100\,^{\circ}C} Zn\uparrow + CO\uparrow$.

В наше время Zn получают также электролизом раствора сульфата цинка, образующегося при обработке цинковой руды серной кислотой.

Цинк — активный металл, он вытесняет водород из растворов кислот, а также менее активные металлы из растворов их солей: $Zn+CuSO_4=Cu+ZnSO_4$.

Оксид ZnO и гидроксид $Zn(OH)_2$ — вещества амфотерные. Они реагируют как с кислотами: $Zn(OH)_2+2HCl=ZnCl_2+2H_2O$, так и с растворами



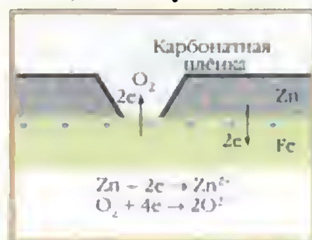
Цинком покрывают кровельное железо. Обратите внимание на проржавевшую решётку, которая не была оцинкована. Даже если цинковое покрытие будет повреждено, железо всё равно не начнёт ржаветь до тех пор, пока не прокорродирует весь цинк.

щелочей, причём в последнем случае образуется комплексная соль — тетрагидроксоцинкат: $Zn(OH)_2+2NaOH=Na_2[Zn(OH)_4]$. Это же вещество может быть получено при взаимодействии цинка с раствором NaOH: $Zn+2NaOH+2H_2O=Na_2[Zn(OH)_4]+H_2\uparrow$.

По объёму производства цинк находится на четвёртом месте среди металлов, уступая только железу, алюминию и меди.

Основная масса цинка идёт на покрытие железа для защиты его от коррозии. Из оцинкованного железа изготовляют кровельные листы, водосточные трубы, вёдра и многие другие изделия.

Латуни — медно-цинковые сплавы (содержат от 4 до 50% Zn) — гораздо прочнее и дешевле чистой меди, более устойчивы к окислению. Из них



Цинк активнее железа, поэтому при контакте отдаёт ему некоторое количество электронов, и поверхность железа заряжается отрицательно. Электроны, которые переходят на кислород с поверхности железа, первоначально принадлежали цинку. Так цинк, разрушаясь сам, защищает железо.

РТУТНО-ЦИНКОВЫЕ БАТАРЕЙКИ: ЗА И ПРОТИВ



На способности цинка вытеснять ртуть из её соединений основано действие ртутно-цинкового гальванического элемента. В нём протекает следующий процесс: $Zn+HgO=Hg+ZnO$.

Ртутно-цинковые элементы не имеют равных по надёжности, стабильности напряжения и количеству «запасённого» электричества в единице массы. Они идеальны для использования в полевых условиях.
Однако ртуть составляет больше половины их массы. После того как батарейки выработают свой ресурс, возникает проблема их утилизации. Если просто выбрасывать такие элементы на свалку, воздух в её окрестностях будет отравлен. Поэтому в мире ширится кампания против использования ртутно-цинковых элементов. В частности, в открытую продажу они уже давно не поступают. А на батарейках, которые продаются в магазинах, можно прочесть: «Mercury 0%» или «Mercury free», что означает «ртути нет».

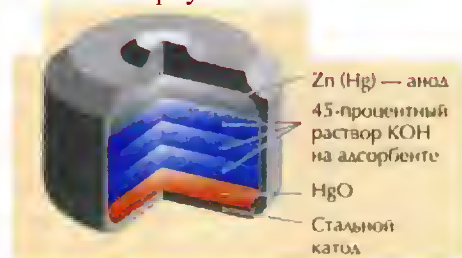
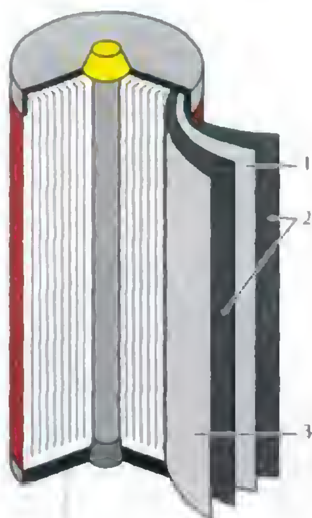


Схема ртутно-цинкового элемента.

289



Часы из латуни. Конец XVII — начало XVIII в.



Устройство никель-кадмиевого аккумулятора. Электроды представляют собой стальные сетки, в которые впрессован губчатый кадмий (анод) или гидроксид никеля NiO(OH) (катод). Пространство между электродами заполнено влажной щёлочью КОН.
1 — стальная сетка с губчатым кадмием;
2 — железобразный состав, содержащий влажную щёлочь;
3 — стальная сетка с NiO(OH).

отливают скульптуры, чеканят монеты, изготовляют детали приборов.

Сплавы на основе цинка обладают хорошими литейными качествами. Из них, например, легко отлить гайку с уже готовой резьбой. (Для стали такая возможность пока остаётся несбыточной мечтой.) Поэтому такие сплавы активно используют для отливки изделий с очень тонким рельефом поверхности, например типографских шрифтов.

Оксид цинка ZnO ($t_{пл}$=1975 °C) используется как наполнитель для придания прозрачной пластмассе белого цвета, а в смеси с олифой — в качестве белой краски (цинковые белила). Белый порошок сульфида цинка ZnS, в котором часть атомов Zn замещена на Cd, а S на Se, под действием потока электронов излучает видимый свет — тонкий слой этого вещества наносят на экраны телевизоров, рентгеновские трубки.

В организме взрослого человека содержится около 2,3 г цинка, который входит в состав более 40 ферментов, регулирующих углеводный и энергетический обмен в клетках.

КАДМИЙ

Кадмий практически не образует собственных минералов и встречается только в виде примесей к цинксодержащим рудам.

В 1817 г. окружной врач Магдебурга Иоганн Ролов заподозрил, что в оксиде цинка, который производили на шёнебекской фабрике Германа, содержится ядовитая примесь — мышьяк.



Соединения кадмия.

И действительно, при пропускании сероводорода через раствор, полученный растворением производимого на фабрике оксида цинка в кислоте, выпадал жёлтый осадок, очень похожий на сульфид мышьяка As_2S_3. Герман же утверждал, что мышьяка в производимом им веществе нет. Раз-

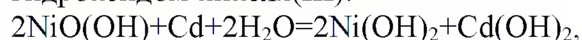
решить спор был призван генеральный инспектор ганноверских аптек Фридрих Штромейер (1776—1835), который по совместительству занимал кафедру химии Гёттингенского университета. Прокалив карбонат цинка, из которого получали оксид, Штромейер заметил, что вещество имеет слегка желтоватый цвет. Коричневое вещество, оставшееся после растворения ZnO в щёлочи, оказалось оксидом неизвестного ранее элемента, который был назван кадмием (от *греч.* «кадмея» — «цинковая руда»).

Кадмий — серебристо-белый металл, ещё более легкоплавкий и летучий ($t_{пл}$= 321 °С, $t_{кип}$=767 °С, чем цинк Если его раскатать в тонкую фольгу, на просвет она будет зелёной. Сплав кадмия с золотом — единственный металлический сплав зелёного цвета.

Кадмий получают вместе с цинком, а затем отделяют перегонкой. А при использовании электрохимического метода его выделяют перед цинком, подбирая соответствующие условия электролиза.

Кадмий — достаточно активный металл. Он взаимодействует с кислотами с выделением водорода, а при нагревании на воздухе сгорает с образованием коричневого оксида CdO. Гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$, в отличие от амфотерного гидроксида цинка, обладает преимущественно основными свойствами.

Мировое производство кадмия относительно невелико: около 20 тыс. тонн в год. Почти две трети от этого количества используется в никель-кадмиевых аккумуляторах (они называются щелочными, потому что электролитом в них служит раствор щёлочи). При их разрядке кадмий окисляется гидроксидом никеля(III):



$2NiO(OH)+Cd+2H_2O=2Ni(OH)_2+Cd(OH)_2$,

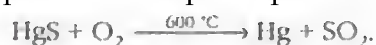
а при зарядке протекает обратный процесс. Щелочные аккумуляторы надёжнее и долговечнее кислотных (свинцовых), к тому же их легко сделать герметичными, поскольку в них не требуется доливать электролит.

Арсенид кадмия Cd_3As_9 является полупроводником. Электропроводность этого вещества зависит от давления, поэтому на его основе можно конструировать очень простые датчики давления, не требующие применения мембран.

Ион кадмия способен образовывать прочные связи с сульфогруппами белков, нарушая их конфигурацию и тем самым изменяя свойства. Поэтому соединения кадмия, особенно растворимые, ядовиты.

РТУТЬ

Ртутное месторождение Монте-Амьята в Италии разрабатывается со времён Древнего Рима. Причина столь ранней известности ртути в том, что добываемая там киноварь (сульфид ртути HgS) легко разлагается при нагревании на воздухе с образованием паров металлической ртути:



$$HgS + O_2 \xrightarrow{600\ °C} Hg + SO_2.$$

В древности обжиг киновари проводили в закрытом глиняном сосуде, на крышке которого конденсировалась ртуть. Сейчас для этих целей используют трубчатые печи.

Ртуть ($t_{кип}$=357 °С) — самая тяжёлая из всех известных жидкостей:



Металлическая ртуть.

«ЖИВОЕ СЕРЕБРО»

Ртуть была известна людям уже во II тысячелетии до н. э. Алхимики считали её женским началом веществ, матерью металлов, основой философского камня. Они называли её argentum vivum («живое серебро»), hydrargirum («жидкое серебро») или Mercurius, подчёркивая тем самым её близость к царю металлов — золоту (планета Меркурий расположена ближе всех к Солнцу, символом которого является золото).

Алхимический символ ртути совпадает с обозначением планеты Меркурий у астрономов: ☿

литр её при 20 °С весит 13,6 кг. Обычная стеклянная банка под тяжестью ртути может не выдержать и расколоться. Поэтому большие количества ртути хранят в специальных толстостенных стеклянных сосудах либо в железных ёмкостях. Низкая температура плавления ртути (-39 °С) объясняется тем, что атомы Hg прочно удерживают свои валентные электроны и с трудом предоставляют их в «общее пользование». Таким образом, кристаллическая решётка ртути оказывается неустойчивой. Кстати, поэтому ртуть плохо проводит тепло и электрический ток.

Многие металлы (натрий, цинк кадмий и другие) хорошо растворяются в ртути с образованием *амальгам* — жидких или твёрдых сплавов. Раньше этим свойством ртути пользовались для получения зеркал путем нанесения на стекло амальгамы олова. Способность ртути растворять натрий и калий используют при электролитическом получении щелочей.

Жидкая ртуть равномерно расширяется при нагревании, поэтому ею заполняют термометры.

Ртуть, в отличие от своих соседей по подгруппе, — малоактивный металл. Растворить её можно в царской водке или концентрированной азотной кислоте:

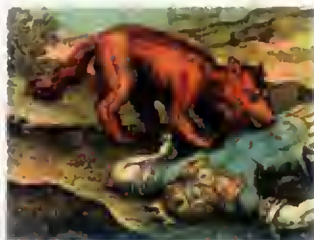


$Hg+4HNO_3=Hg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$.

Почти все металлы, кроме золота, серебра и платины, способны вытеснять ртуть из растворов её солей. Если медную или бронзовую монету

Миний (киноварь. — *Прим. ред)...* кладут в железном раковинообразном сосуде на глиняные блюда, покрывают его чашей и замазывают сверху глиной, затем разводят под блюдом огонь, непрерывно поддерживая его мехами, и, наконец, снимают с чаши испарину, которая получается цвета серебра и жидкой, как вода.

Плиний Старший. «Естественная история»



«Волк, пожирающий царя» — аллегория, отражающая способность ртути растворять золото. Раскрашенная гравюра. XVII в.

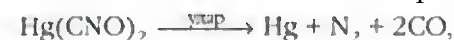
291



«Мужчина и женщина» — сера и ртуть. С гравюры XVI в.

натереть нитратом ртути, то она покроется слоем ртути и приобретёт яркий серебристый блеск. Однако мы не советуем проводить этот опыт, ведь все соединения ртути сильно ядовиты.

Одно из широко используемых соединений ртути — фульминат $Hg(CNO)_2$, соль гремучей кислоты HCNO. Его называют также гремучей ртутью. При ударе фульминат легко детонирует:



$$Hg(CNO)_2 \xrightarrow{\text{удар}} Hg + N_2 + 2CO,$$

поэтому его используют в капсюлях патронов и снарядов в качестве детонатора, взрыв которого приводит к воспламенению пороха.

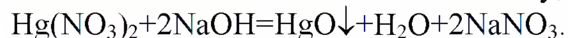
Ртуть — единственный металл, способный образовывать устойчивый катион, состоящий из двух атомов, — Hg_2^{2+}. Содержащие этот катион соединения ртути (I) можно получить взаимодействием металлической ртути с солью ртути(II):



$Hg(NO_3)_2+Hg=Hg_2(NO_3)_2$.

В отличие от других металлов, ртуть образует преимущественно ковалентные связи. Так, например, хлорид ртути(II) $HgCl_2$ в водном растворе существует преимущественно в виде молекул, такой раствор почти не проводит электрический ток. Зато это соединение растворяется в органических растворителях, а при 302 °С возгоняется (сублимируется). Недаром алхимики назвали его «сулема» (искажённое от «сублимат»).

Ртуть — один из немногих металлов, не образующих гидроксидов. Гидроксид ртути(II) уже при попытке его выделения отщепляет воду, превращаясь в оксид:



$Hg(NO_3)_2+2NaOH=HgO\downarrow+H_2O+2NaNO_3$.

А для ртути(I) не удалось получить даже оксида, так как он мгновенно распадается (диспропорционирует) на оксид ртути(II) и металлическую ртуть:



$Hg_2(NO_3)_2+2NaOH=HgO\downarrow+Hg\downarrow+H_2O+2NaNO_3$.

Ртуть, как никакой другой металл, способна образовывать прочные ковалентные связи с углеродом. Такое соединение получается, например,

РТУТНЫЕ ЛАМПЫ



Если парами ртути заполнить стеклянную трубку и приложить к её концам напряжение, то в ней возникают заряженные частицы: $Hg=Hg^{+}+e$. При этом ионы ртути устремляются к отрицательно заряженному электроду, а электроны — к положительному. При обратном процессе $Hg^{+}+e^{-}=Hg^{*}$ образуются возбуждённые атомы, которые теряют энергию, испуская квант света. Большая часть излучения приходится на ультрафиолетовую часть спектра.

Ртутную лампу называют ещё кварцевой, поскольку трубку делают из кварца, прозрачного для ультрафиолета. Такие лампы используют в лабораториях для проведения фотохимических реакций, в банковском деле для распознания подлинности банкнот, а также в аппаратах искусственного загара. Ультрафиолетовые лучи вредны для глаз, так что ртутная лампа не годится для освещения. Однако стекло лампы можно покрыть изнутри люминофором — веществом, которое поглощает ультрафиолет и при этом излучает видимый свет. Получится так называемая люминесцентная лампа, свет от которой по параметрам соответствует дневному (лампа дневного света).

*Циановая кислота H—O—C≡N; изоциановая кислота H-N=C=O; гремучая кислота H—C≡N—O.

**Хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2 алхимики называли «каломель» (от *греч.* «калос» — «прекрасный» и «мелос» — «чёрный»). Каломель — бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде и чернеющие при действии аммиака.

РТУТНЫЕ ОТРАВЛЕНИЯ — ПРИЗНАКИ И ПРОТИВОЯДИЯ

Отравления делятся на острые (если в организм сразу попадает большая доза яда) и хронические (когда человек получает яд понемногу, но постоянно).

История знает немало случаев массового отравления ртутью при золочении различных крупных предметов амальгамой золота. Множество рабочих отравились, когда золотили купола Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге. Ртуть или её соли часто оказывались «последним средством» в дворцовых интригах. Ими были отравлены Елена Глинская — мать Ивана Грозного и царица Анастасия — его первая жена. Хроническое ртутное отравление — профессиональная болезнь средневековых шляпников, использовавших соединения ртути для выделки фетра. Безумный Шляпник из кэрролловской «Алисы в Стране Чудес» —типичный пример такого больного. Из-за хронического отравления ртутью потеряли работоспособность Исаак Ньютон, Майкл Фарадей и Блез Паскаль.

Как ни странно, металлическая ртуть при приёме внутрь практически не опасна. Описаны случаи, когда люди в целях самоубийства пили ртуть и даже вводили её внутривенно, однако ничего плохого с ними не происходило.

По разным данным, летальная доза сулемы $HgCl_2$ для человека составляет от 100 до 500 мг, причём смерть наступает не сразу, а спустя несколько дней. При остром отравлении парами ртути прежде всего страдают слизистые оболочки носоглотки и лёгкие, а при отравлении солями — желудочно-кишечный тракт. Первые симптомы: жжение и металлический привкус во рту, повышенное слюноотделение. В случае отравления парами появляются насморк и кашель. Затем начинают кровоточить дёсны. По краям зубов образуется серая кайма сульфида ртути.

Идеальное противоядие при попадании в организм солей ртути — сырое яйцо. Оно почти целиком состоит из белка, содержащего множество сульфгидрильных групп, которые прочно связывают

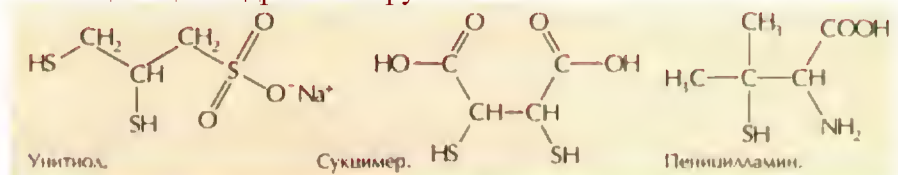
ртуть. Однако принимать это противоядие нужно очень быстро — пока ртуть не всосалась в кровь. В книге К. Эгли и Е. Руста «Несчастные случаи при химических работах» (1926 г.) приводится такая история:

«Профессор Тенард читал лекцию о соединениях ртути (февраль 1825 г.); на кафедре перед ним стояли два похожих сосуда: один с сахарной водой для питья, другой с концентрированным раствором сулемы для производства опытов, из которого по рассеянности

он сделал большой глоток. Немедленно приказав разболтать сырые яйца с водой, он несколько раз принял большие количества этого прекрасного противоядия. Началась сильная рвота, в общем свыше 20 раз. Принятое средство так прекрасно подействовало, что другие признаки отравления не проявились».

В случае отравления ртутью обязательно следует обращаться к врачу. При отравлении парами и солями ртути вводят внутривенно 5-процентный раствор унитиола и 20-процентный раствор тиосульфата натрия либо принимают внутрь сукцимер, оксатиол или D-пеницилламин. Все эти соединения способны прочно связывать ртуть своими SH или S-группами.

Очень опасно и хроническое отравление ртутью. Оно в первую очередь ударяет по нервной системе. Лёгкие его формы часто принимают за обычное переутомление. При более сильном или длительном воздействии у человека ухудшается память, возникают нервные расстройства, кашель и насморк. ещё более серьёзное отравление грозит тяжёлым нарушением деятельности нервной системы, вплоть до галлюцинаций и дрожания рук.



Унитиол. Сукцимер. Пеницилламин.

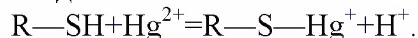
при кипячении раствора ацетата ртути в бензоле:


C_6H_6+$Hg(CH_3OO)_2$=CH_3COO—Hg—C_6H_5+CH_3COOH.

Ртуть входит в десятку наиболее опасных ядов. Особенно токсичны соединения со связью C—Hg, например ион метилртути H_3C—Hg^+. Любое неорганическое соединение ртути (II), попавшее в организм, под действием метилкобаламина (витамина B_{12}) — вещества, отдающего CH_3-группу, — превращается в ион метилртути. Все соединения метилртути растворимы

в жирах и потому легко проникают через клеточные мембраны.

Токсичность ртути объясняется тем, что она образует очень прочные связи с серой. Ионы ртути реагируют с сульфгидрильными (тиольными) группами белков, превращаясь в весьма устойчивые соединения — тиолаты:


R—SH+Hg^{2+}=R—S—Hg^++H^+.

Если белок-фермент образовал связь с ртутью, его форма изменяется, и он утрачивает биологическую активность. Оказавшаяся в организме

ЕСЛИ ВЫ РАЗБИЛИ ГРАДУСНИК

Разбитый градусник — довольно частая ситуация. Ртуть разбегается в виде мельчайших блестящих шариков, забивается в щели и медленно испаряется, отравляя воздух в помещении. Поэтому разлитую ртуть нужно полностью собрать. В крупных городах удалением ртути из помещений занимаются специальные службы. Если же по какой-то причине связаться с ними не удаётся, нужно поступать следующим образом. В первую очередь откройте окно, чтобы комната хорошо проветривалась. Затем соберите видимые глазом капли ртути, пользуясь зачищенной медной проволокой (а лучше медным проводом, сплетённым из множества тонких проводков) или, в крайнем случае, бронзовой монетой. Ртуть легко прилипает к меди и перестаёт растекаться. Все использованные вами предметы вместе с собранной ртутью сложите в баночку и вынесите на улицу.

Далее надо ликвидировать мелкие капли ртути, которые не удалось собрать, и те, что затекли в щели. Самый надёжный способ — засыпать все места, куда могла попасть ртуть, хлоркой, хлорамином или любым дезинфицирующим средством, содержащим хлор. Подойдут даже хлорсодержащие отбеливатели. Рассыпанный порошок следует смочить (именно смочить, а не залить) водой, и оставить на несколько часов. За это время ртуть превратится в хлорид ртути (II) или оксид ртути (II) (в зависимости от того, что вы использовали). Теперь аккуратно соберите кашицу и сложите её в полиэтиленовый пакет. Остатки хлорки убери-
те влажной тряпкой, положите её в тот же пакет и отнесите на помойку.

Вместо хлорки ртуть можно обработать насыщенным раствором хлорного железа, которое окисляет металл:



$2FeCl_3+2Hg=2FeCl_2+Hg_2Cl_2$,

а через сутки собрать раствор сухой тряпкой (разумеется, в резиновых перчатках). Применяют также настойку иода:



$Hg+I_2+2KI=K_2[HgI_4]$

или раствор марганцовки. К сожалению, ни хлорное железо, ни иодную настойку нельзя использовать на паркетном полу, а иод ещё и на линолеуме. Ртуть можно также засыпать серой, однако реакция $Hg+S=HgS$ протекает лишь на поверхности ртутных шариков. А из глубины ртуть продолжает спокойно испаряться.

ртуть практически не выводится из него, а постепенно накапливается. Больше всего ртути содержится в телах хищных рыб и птиц, их поедающих. Рыба накапливает ртуть в виде метил-ртути даже из слабо загрязнённых ртутью вод. При употреблении в пищу рыбы из таких водоёмов люди получают ртути в десятки, а то и сотни раз больше, чем те, кто не ест рыбу.

Сейчас во всех странах применение ртути стремятся ограничить, и её добыча неуклонно снижается. Так, в 1995 г. в мире было добыто не более 10 тыс. тонн ртути — в два раза меньше, чем двумя десятилетиями ранее.

МНОГОДЕТНОЕ СЕМЕЙСТВО

При взгляде на таблицу Менделеева невольно возникает вопрос: почему некоторые элементы помещены не в самой таблице, а как бы вынесены за её пределы? Что это — знак особой чести, уважения или, наоборот, свидетельство пренебрежительного отношения к ним: мол, хватит вам одной клетки в самой периодической системе? К тому же и называют их в разных таблицах по-разному: то лантаноидами и актиноидами, то лантанидами и актинидами...

Есть у них ещё одно общее название: и лантаниды, и актиниды — это *f*-элементы, поскольку в их атомах достраивается внутренняя электронная *f*-оболочка. Всего на ней может разместиться не более 14 электронов; ров-



Окрашенные соли лантанидов.

*Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров ртути в воздухе — 0,0003 мг/л, в воде — 0,0005 мг/л.

но столько же и наших героев — лантанидов (иначе 4*f*-элементов) и актинидов (5*f*-элементов). Лантаниды расположены в периодической системе после лантана, актиниды — после актиния. Их отсутствие (в явном виде) в III группе таблицы отмечено звёздочками у символов La и Ac.

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

Лантаниды относят к *редким элементам:* их содержание в земной коре не превышает по массе 0,01%. Однако 0,01% — не так уж мало. Например, атомов церия — наиболее распространённого из лантанидов — в природе содержится в пять раз больше, чем атомов свинца, а тулия — самого редкого из членов этого семейства — больше, чем иода. Единственное исключение — прометий, у которого нет стабильных изотопов, и потому он в природе практически не встречается.

В литературе нередко используется также *термин редкоземельные элементы.* Под ним понимают группу из 17 элементов, включающую трёх представителей побочной подгруппы третьей группы — скандий Sc, иттрий Y, лантан La и 14 лантанидов (общий символ — Ln). Термин этот исторический. Раньше землями называли тугоплавкие оксиды многих элементов (магния, кальция, бария, алюминия и др.). Название «редкие земли» закрепилось первоначально за оксидами иттрия и церия, а затем было распространено и на другие близкие по свойствам элементы.

Один из важнейших минералов лантанидов — монацит $(Y, La, Ln)PO_4$ — содержит сразу все или почти все лантаниды, но в разном соотношении, а также иттрий и лантан. Название минерала происходит от греческого «моназо» — «уединяюсь», «обособляюсь», ведь монацит встречается обычно в виде отдельных зёрен. Из-за присутствия тория, а также следов других радиоактивных элементов монацитовая руда (монацитовый песок) радиоактивна.

Близкие значения ионных радиусов и очень похожие химические свойства делают лантаниды настолько сходными, что долгое время их не удавалось разделить.

КАК ИХ ОТКРЫВАЛИ

В 1794 г. Юхан Гадолин (1760—1852) (в честь него назван элемент гадолиний) из университета города Або в Финляндии выделил из редкого минерала (теперь он именуется гадолинитом), найденного в местечке Иттербю близ Стокгольма, новую землю, которую назвал иттриевой. В 1803 г. из другого минерала Якоб Берцелиус и Вильгельм Хизингер, а также Мартин Клапрот (независимо от первых двух) получили цериевую землю, названную по имени малой планеты Цереры, открытой незадолго до этого.

Потребовалось ещё несколько десятилетий, чтобы доказать, что эти земли неоднородны, т. е. не являются индивидуальными соединениями. Так, в 1839—1841 гг. шведский химик Карл Густав Мосандер (1797—1858) выделил из цериевой земли две новые — лантановую (от *греч.* «лантано» — «скрываюсь») и дидимовую (от *греч.* «дидимаон» — «близнецы»).

Долгое время дидим (Didymium, Di) считали химическим элементом, и Д. И. Менделеев включил его в свою первую таблицу, опубликованную в 1869 г. Позднее выяснилось, что дидим представляет собой смесь нескольких земель, главным образом оксидов двух элементов — неодима («нового дидима») и празеодима («зелёного дидима»).



Монацитовый песок. Залежи монацита находятся в США (штат Флорида), Бразилии, Австралии, Германии, России (на Урале), на Мадагаскаре, океанских побережьях Индии.

АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА

Сплавы некоторых редкоземельных элементов с переходными металлами (например, $LaNi_5$) способны поглотить в 1,5 — 2 раза больше водорода, чем его содержится в таком же объёме жидкого водорода. Это объясняется тем, что, попадая в пустоты кристаллической решётки металла, молекулы водорода распадаются на атомы, образующие связи с атомами металлов. А при незначительном нагревании сплав, насыщенный водородом, легко его отдаёт. На основе $LaNi_5$ уже разработаны аккумуляторы водорода, которые могут использоваться при развитии водородной энергетики.

295

ПОЧЁМ РЕДКИЕ ЗЕМЛИ?

Так как у лантанидов наружные электронные оболочки построены одинаково, их химические свойства весьма сходны. Казалось бы, и встречаться в природе, и цениться они должны тоже одинаково. Однако таблица цен и распространённости лантанидов показывает, что это не так:

Элемент	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Z	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Цена	2,1	5,2	3,4	—	4,3	117	6,1	55	5,0	20	8,2	110	15	134
Кларк	66	9,1	40	$4 \cdot 10^{-20}$	7,0	2,1	6,1	1,2	4,5	1,4	3,5	0,5	3,1	0,8

Во второй строке таблицы приведён порядковый номер элемента *Z*, в третьей — округлённая цена в долларах за 1 г металла в слитке чистотой 99,9 % (в ценах 2000 г. компании «Олдрич»). В графе прометия стоит прочерк: у этого элемента нет стабильных изотопов, один из самых долгоживущих — прометий-147 (период полураспада 2,62 года) — получают искусственно и используют в миниатюрных атомных батарейках. В 1998 г. 1 г ^{147}Pm стоил примерно 10 млрд. долларов. Конечно, никто прометий граммами (и даже микрограммами) не покупает: его количество измеряют единицами активности — беккерелями и мегабеккерелями; для ^{147}Pm 1МБк соответствует $3 \cdot 10^{-9}$ г прометия.

Как следует из таблицы, нечётные элементы дороже чётных. Особенно наглядно это видно на графике (верхняя «пила»). Подобная зависимость объясняется тем, что нечётные лантаниды встречаются в минералах, из которых их добывают, реже, чем чётные. Это — почти универсальное правило. ещё в 1914 г. итальянский учёный Джузеппе Оддо (1865—1954), а в 1917 г. американец Уильям Дрепер Харкинс (1873—1951) обратили внимание на то, что чётные элементы вообще

преобладают в природе — их почти 90 %. Чётные номера имеют и самые распространённые в земной коре элементы — кислород и кремний, на долю которых приходится три четверти её массы.

Содержание лантанидов в земной коре (в граммах на тонну) приведено в последней строке таблицы (и на нижнем графике). Эти значения (часто их выражают также в массовых процентах) называются *кларками* — в честь американского геохимика Франка Уиглсуорта Кларка (1847-— 1931), который в 1889 г. впервые попытался оценить содержание известных тогда химических элементов в земной коре. Видно, что кларки лантанидов также образуют «пилу», причём её зубья, в отличие от тех, что на графике цен, попадают на чётные элементы. Получается так, конечно, не случайно. Порядковый номер элемента определяется числом протонов в ядре. Однако дело не только в них — это следует, например, из таблицы распространённости в природе стабильных изотопов неодима (все они имеют одинаковое число протонов):

Массовое число (протоны + нейтроны)	142	143	144	145	146
Содержание в природном элементе, %	27,1	12,2	23,8	8,3	17,2

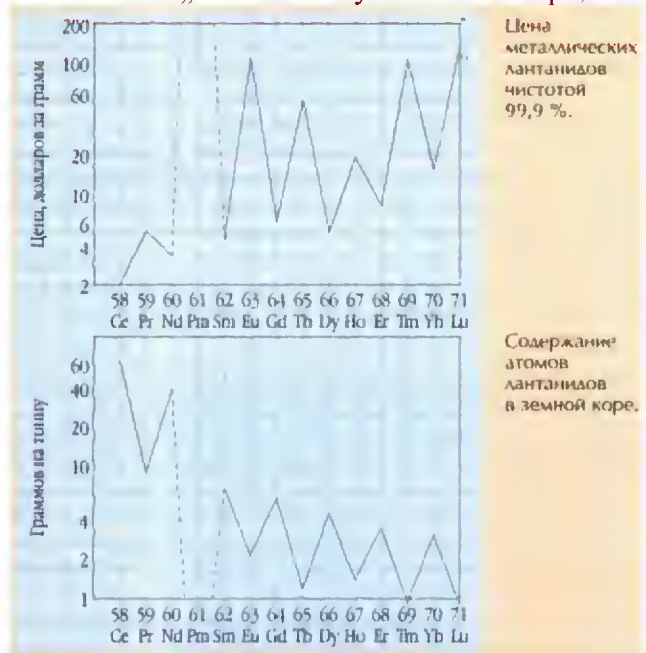
Значит, надо учитывать «чётность» не только протонов, но и нейтронов в ядрах элементов.

Обратимся теперь к таблице, в которой собраны данные для стабильных нуклидов всех элементов, содержащихся в земной коре (их известно около 300). В ней приведено содержание нуклидов каждого типа (исключая кислород, на который приходится 52 %).

Число протонов в ядре	чётное	нечётное	чётное	нечётное
Число нейтронов в ядре	чётное	чётное	нечётное	нечётное
Общее содержание, %	21	26	1	0,03

Выходит, что распространённость в природе зависит прежде всего от чётности нейтронов. Если подсчитать их в ядрах самых распространённых лантанидов с чётным числом протонов, то окажется, что и число нейтронов у них чётное. Так, церий-140 (82 нейтрона) составляет 88,5% всего природного церия, изотопов неодима с чётным числом нейтронов — 79,5%, эрбия — 77% и т. д.

Исчерпывающего объяснения причин всех этих проявлений «чётно-нечётного эффекта» пока нет. Можно лишь привести мнение по этому поводу американского писателя-фантаста (и биохимика) Айзека Азимова: «Почти 87 процентов земной коры состоит из элементов с чётными атомными номерами. А если взять весь земной шар, то этот процент ещё увеличится... Мне думается, что наш земной шар на 96 процентов „чёт/чёт". Это, пожалуй, безобразие. Как давний энтузиаст научной фантастики и активный противник существующего порядка вещей, я всегда питал необъяснимую симпатию к „нечет/нечету" в той же мере, как и ко всему необычному».



Цена металлических лантанидов чистотой 99,9 %.

Содержание атомов лантанидов в земной коре.

Из иттриевой земли выделили сразу три элемента — иттрий, эрбий и тербий. Таким образом, никому не известная до этого деревня Иттербю дала название сразу 4 элементам — иттербию, тербию, эрбию и иттрию!

Последним из встречающихся в природе лантанидов был открыт лютеций. Он выделен в 1907 г. французским химиком Жоржем Урбеном (1872—1938) и назван в честь Лютеции — римского поселения, на месте которого находится Париж.

Выделение редкоземельных элементов — это настоящий научный подвиг. В течение многих десятилетий учёные подвергали многократной кристаллизации соли, образующиеся при растворении природного минерала в кислотах. В результате перекристаллизации маточный раствор обогащается более растворимыми солями, а в осадке концентрируются менее растворимые соли. При последовательном проведении большого числа перекристаллизаций удаётся выделить соединения индивидуальных лантанидов. Получение чистых солей редкоземельных элементов этим методом — исключительно трудоёмкая работа. Так, например, для выделения чистых солей тулия перекристаллизацию выполняли 15 тыс. раз!

В настоящее время разработаны намного более эффективные методы разделения редкоземельных элементов (экстракция, хроматография), однако на отдельных стадиях разделения по-прежнему прибегают к перекристаллизации.

Прометий — искусственный элемент. Он был выделен в 1947 г. группой американских учёных из продуктов деления урана и назван в честь героя античной мифологии Прометея, который похитил огонь у богов и передал его людям, за что Зевс приказал приковать его к скале.

ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лантан и лантаниды — тугоплавкие металлы серебристо-белого цвета
(с температурой плавления от 800 до 1600 °С). Некоторые лантаниды, например гадолиний, проявляют *ферромагнитные свойства* (притягиваются магнитом, как железо), однако уже при лёгком нагревании теряют их.

Наиболее сильно ферромагнитные свойства выражены не у индивидуальных простых веществ, а у сплавов лантанидов с ферромагнитными металлами. При сплавлении металлов иногда образуются химические соединения — *интерметаллиды*. Примером может служить $SmCo_5$. На основе этого и подобных ему соединений в наше время изготовлены наиболее мощные постоянные магниты: сравнительно небольшой магнит, который умещается на ладони, способен удержать легковой автомобиль вместе с пассажирами!

В виде простых веществ лантан и лантаниды химически очень активны, поэтому многие из них хранят под керосином, подобно щелочным и щёлочноземельным металлам.

Для редкоземельных элементов наиболее типичны соединения в степени окисления +3. Известны также

СОВРЕМЕННОЕ ОГНИВО

В старых учебниках по химии можно найти любопытное упоминание о церии — металле, который обладает удивительным свойством: если проволоку из него поскрести ножом, то образующиеся при этом мельчайшие пылинки самовоспламеняются на воздухе (такое свойство металла называется пирофорностью — от *греч.* «пир» — «огонь» и «форос» — «несущий»). Если же внести в пламя саму цериевую проволоку, она вспыхивает ослепительным огнём, превосходя по яркости горящий магний.

Необычное свойство церия использовал австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах, разработав состав для «кремнёвых» зажигалок. В его основе — сплав церия с другими редкоземельными металлами (мишметалл — от нем. mischen— «смешивать»), образующийся при восстановлении смеси их оксидов кальцием. Небольшой кусочек подобного вещества при ударе (или энергичном трении о стальное колесико) даёт множество искр, которые легко поджигают фитиль. Для кремней зажигалок оптимален такой состав: Ce — 66%, Fe — 25%, La — 8%, Mg — 0,5%, Cu — 0,5%. Зажигалки позволили сэкономить огромное количество спичек.

Аналогичный сплав на основе церия используется также в трассирующих (светящихся) пулях и снарядах. Специальная насадка из пирофорного сплава надета на снаряд снаружи, а роль колёсика в зажигалке, высекающего искру, здесь играет воздух. При больших скоростях трение насадки о воздух заставляет снаряд искрить, в результате чего ночью легко проследить его путь к цели.

297

КОНКУРЕНТ ЭДИСОНОВОЙ ЛАМПОЧКИ, ИЛИ КАК АВСТРИЙСКИЙ БАРОН БРАЗИЛЬЦЕВ ОБМАНЫВАЛ

Сейчас трудно представить нашу жизнь без электричества. Однако ещё не так давно к фонарям на улицах тянулись не провода или электрические кабели, а трубы с газом. Газовое освещение появилось в начале XIX в. Светильный газ получали перегонкой каменного угля или древесины без доступа воздуха, и подобное производство являлось мощной отраслью промышленности.

Вообще-то сам по себе горящий газ даёт мало света. Резко увеличить освещённость горелки можно, поместив в пламя подходящее вещество, которое, разогреваясь, начинает само светиться. Вначале таким усилителем, «рабочим телом» служила платиновая проволока, но подобные горелки были очень дороги.

Настоящую революцию в осветительном деле совершил австрийский химик Карл Ауэр (1858—1929). Кстати, основные его исследования посвящены изучению редкоземельных элементов. Работая в лаборатории немецкого химика Роберта Бунзена, Ауэр заметил: если тугоплавкие оксиды редкоземельных элементов нагреть в пламени горелки, они начинают ярко светиться. Учёный начал интенсивно работать над усовершенствованием газовой горелки.

Стоит заметить, что способность огнеупорных оксидов металлов давать при накаливании яркий свет была известна и до Ауэра. В 1823 г. английский офицер Томас Друммонд (1797—1840) изобрёл так называемый друммондов свет. В его горелке известь (оксид кальция) раскалялась добела водород-кислородным пламенем.

Ауэр пропитывал ткань раствором нитрата лантана $La(NO_3)_3$ а затем нагревал её до полного озоления. При температуре выше 745 °С нитрат лантана разлагается: $4La(NO_3)_3 = 2La_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$. В 1885 г.

Ауэр получил свои первый патент на способ изготовления калильных сеток из оксидов лантана и циркония с добавкой оксида иттрия. Ткань после очистки пропитывали раствором нитратов или ацетатов соответствующих металлов, обрабатывали аммиаком, сушили, а затем разрезали на полоски, которые заплетали в косички. Из последних с помощью вплетенных тонких платиновых проволочек, служивших каркасом, «шили» колпачки. В пламени ткань быстро выгорала и оставалась сетка из оксидов, которая сохраняла форму исходного колпачка, хотя и уменьшалась в размерах. Изделие было очень хрупким.

Изобретение вызвало интерес во многих странах. В 1887 г. Ауэр основал недалеко от Вены фабрику, на которой готовили растворы для пропитки тканей. Одновременно учёный продолжал искать новые составы. Он обнаружил, что нитрат тория после прокаливания превращался в очень тугоплавкий и ярко светящийся в пламени оксид ThO_2. Однако торий дорог. Его минерал торит $ThSiO_4$ встречается очень редко. Поэтому при участии Ауэра на Атлантическом побережье Бразилии были начаты разработки месторождения более доступного сырья — монацитового песка.

Монацит $(Ce, Th)PO_4$ — важнейший источник церия и тория. Кроме того, в нём присутствуют лантан, неодим и другие лантаниды, а также уран. Тория в монаците немало — от 2,5 до 12%. Чтобы уменьшить расходы на транспортировку, Ауэр пошёл на хитрость: уговорил одну из компаний, торгующих с латиноамериканскими странами, брать в обратный путь в качестве балласта не обычный песок, а тяжёлый монацитовый. И таким образом переправил в Европу изрядное его количество. Но вскоре правительство Бразилии спохватилось, что ценное сырьё бездоходно уплывает из рук, после чего Ауэру пришлось за песок платить, и немало.

Однако дело с производством калильных сеток застопорилось. Оказалось, что горелки работают нестабильно: по необъяснимой причине иногда уже через несколько дней их яркость значительно снижалась. Устранить этот дефект не удавалось, и спрос на горелки пошёл на убыль. В 1889 г. пришлось даже закрыть фабрику.

Проблемой, наряду с Ауэром, занялся также бывший управляющий фабрикой Аюдвиг Хайтингер (1860—1945). Он не скрывал от Ауэра результаты своих опытов; более того, помогал ему с реактивами. У Хайтингера имелись большие запасы — около 50 кг неочищенного оксалата тория $Th(C_2O_4)_2$, который был получен при переработке тонны монацитового песка. Зная, что Ауэр работает в основном с торием, он послал ему значительное количество оксида тория, полученного прокаливанием оксалата.

Помня о непревзойдённой термической устойчивости оксида тория, который плавится при 3350 °С (для сравнения: CaO — при 2630 °С, а Al_2O_3 — при 2050 °С), Ауэр продолжал упорно экспериментировать с этим веществом. Долгожданный успех пришёл, когда он испытал сетку из ThO_2, содержащего 1% CeO_2. Она оказалась не только стабильнее, но и прочнее прежних. В августе 1891 г. последовала новая заявка Ауэра на патент, а уже через три месяца настоящую сенсацию вызвали новые горелки, которыми был освещён оперный театр в Вене. Как писали газеты, свет отличался мягкостью, чрезвычайной приятностью для глаз и очень напоминал дневной. К тому же горелки были экономичнее всех прочих.

На новые горелки Ауэра начался ажиотажный спрос. Налаженное производство сеток оказалось пол угрозой: не хватало пропиточной жидкости. На помощь пришёл всё тот же Хайтингер, который оставил работу в университете и вновь принял на себя управление предприятием. Сетки стали выпускать и в других

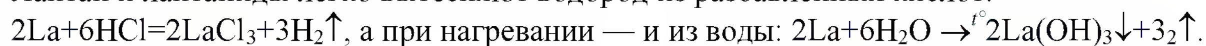
странах: Германии, Англии, Франции, США. Доходы компаний были неслыханные — до 125 % годовых! Ручную работу вскоре заменили механизмы, производство достигло рекордной цифры —50 тыс. сеток в день. Ауэровские горелки успешно конкурировали поначалу даже с появившимся электрическим освещением. Так, в конце XIX в. освещение 1 км улицы в Ливерпуле электричеством стоило 330 фунтов в год, а газом — меньше 80. К тому же газовые горелки продолжали усовершенствовать. Была изобретена перевёрнутая горелка, в которой газ подавался сверху вниз; это позволяло избежать «мёртвого» неосвещаемого пространства под светильником.

Успех Ауэра омрачился судебными процессами по его патентным заявкам. Так, в 1900 г. германский суд решил дело не в пользу Ауэра, и с этого момента химический состав для приготовления газокалильных сеток, который раньше держался в секрете, стал всеобщим достоянием. Утешением Ауэру могло служить присвоение ему титула барона, и теперь он именовался Ауэром фон Вельсбахом. Заслуги Ауэра были действительно велики: наряду с изобретением горелок он открыл два новых элемента — неодим и празеодим и почти одновременно с французским коллегой химиком Жоржем Урбеном (1872— 1938) — последний редкоземельный элемент лютеций. А знаменитые ауэровские сетки продолжали выпускать на протяжении всей жизни изобретателя; к моменту его смерти в 1929 г. их было изготовлено около 5 млрд.!

Однако со временем всё очевиднее становились преимущества электрического света. Если в начале 30-х гг. улицы Лондона освещались примерно поровну газом и электричеством, то в послевоенное время электричество полностью вытеснило газ. Интересно, что и Ауэр способствовал этому: в 1900 г. он предложил заменить в лампах накаливания угольную нить осмиевой. Правда, осмий вскоре был вытеснен более дешёвым вольфрамом, который к тому же имеет и более высокую температуру плавления — 3420 °С вместо 3027 °С у осмия. Сейчас газовое освещение практически забыто, а ауэровские горелки можно увидеть лишь в музеях.

устойчивые соединения церия (IV) и тербия(IV), а также самария(II), европия(II) и иттербия (II).

При повышенной температуре лантаниды легко окисляются, образуя оксиды состава Ln_2O_3. Однако есть и исключения: церий образует диоксид CeO_2, а тербий и празеодим — сложные оксидные фазы Pr_6O_{11} ($PrO_{1,83}$) и Tb_4O_7 ($TbO_{1,75}$), в которых часть атомов находится в степени окисления +4.
Лантан и лантаниды легко вытесняют водород из разбавленных кислот:



$2La+6HCl=2LaCl_3+3H_2\uparrow$, а при нагревании — и из воды: $2La+6H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2La(OH)_3\downarrow+3_2\uparrow$.

Водные растворы солей многих лантанидов окрашены. Соли празеодима и тулия — зелёного цвета, соли эрбия — нежно-розовые, неодима — розово-фиолетовые, самария и церия (IV) — жёлтые. Интересно, что такие соли не спутаешь с солями *d*-элементов (меди, железа, никеля): окраска лантанидов более сложная, полихромная, как бы полученная путём смешения на палитре разных цветов. Соединения скандия, иттрия, лантана и церия(III), напротив, бесцветны.
Редкоземельные элементы нашли широкое применение во многих областях техники. Ещё в XIX в. Карл Ауэр фон Вельсбах (он разделил дидим на неодим и празеодим) обнаружил, что церий и его сплавы обладают пирофорными свойствами, т. е. самовоспламеняются на воздухе. Это было очень важное событие в истории науки: сплав церия с железом (ферроцерий) и по сей день используется в зажигалках.
Учёный быстро оценил практическую пользу своего открытия и организовал завод по производству зажигалок А на получаемые от их продажи средства он основал научно-исследовательский институт по изучению редкоземельных элементов.
В металлургии редкоземельные металлы применяются в качестве раскислителей, а также легирующих добавок к чугунам и сталям (см. статью «Три триады»).



Оксиды эрбия Er_2O_3 и тербия Tb_4O_7.



Водные растворы нитратов празеодима, эрбия и гольмия (слева направо). Окраска этих соединений изменяется в зависимости от освещения.


Стёкла, окрашенные соединениями редкоземельных элементов.

Оксиды некоторых лантанидов используют как катализаторы крекинга нефти (см. статью «Нефть. Метаморфозы»), а также для окраски стёкол: добавка оксида неодима придаёт стеклу фиолетовый оттенок, эрбия — розовый, празеодима — зелёный, церия (IV) — жёлтый.

Соединения на основе сульфидов (Ln_2S_3) и оксисульфидов (Ln_2O_2S) редкоземельных элементов служат люминофорами в экранах цветных телевизоров и дисплеях компьютеров. В галогенные лампы вводят люминофоры на основе иодидов лантанидов. Они дают люминесцентное свечение разных цветов.

АКТИНИИ И АКТИНИДЫ

В отличие от лантанидов, все 5*f*-элементы радиоактивны, т. е. не имеют стабильных изотопов. И если для тория и урана существуют изотопы, период полураспада которых измеряется миллиардами лет,

то время жизни *трансурановых,* т. е. следующих за ураном, элементов, как правило, уменьшается с увеличением порядкового номера. Очевидно, что если элемент живёт лишь доли секунды,
это создаёт значительные трудности в изучении его химических свойств.
Из всего семейства актинидов в природе в заметном количестве встречаются лишь торий и уран, находящиеся в начале ряда. Остальные элементы являются искусственными, синтезированными человеком. Одни из трансурановых элементов выделены в количествах сотен тонн (Pu), для других массы исчисляются граммами или даже микрограммами, а некоторые получены лишь в количестве нескольких атомов.
Оксид урана U_3O_8, выделенный в 1789 г. немецким химиком Мартином Клапротом из урановой смоляной руды *(урановой смолки),* долгое время считали простым веществом. Ему присвоили имя планеты, открытой за восемь лет до этого.
Металлический уран впервые удалось получить в 1841 г. французскому учёному Эжену Пелиго (1811 — 1890) восстановлением тетрахлорида урана калием: $UCl_4+4K=U+4KCl$. Аналогичным образом Берцелиусом в 1828 г. был получен торий, названный в честь Тора — бога-громовержца в скандинавской мифологии.

СВОЙСТВА АКТИНИДОВ

Актиниды — тугоплавкие металлы серебристого цвета. Как и 4*f*-элементы, они обладают высокой химической активностью. Однако, по сравнению с лантанидами, между отдельными представителями семейства актинидов различий больше: у каждого из них свои особенности. Из всех представителей семейства наибольшее практическое значение имеет уран. Одно время, на заре ядерных исследований, XX век называли даже веком урана.
По внешнему виду уран напоминает сталь: легко поддаётся ковке, полировке, прокатке, тугоплавок ($t_{пл}$=1130 °C). Уран — плохой проводник тепла и электричества: его теплопроводность в 13 раз меньше теплопроводности меди.
Металлический уран легко растворяется в азотной кислоте с образо-



Трансурановыми называют элементы, расположенные в периодической системе за ураном, т. е. имеющие порядковый номер больше 92.

*Урановая смолка — гидратированный оксид урана; по внешнему виду напоминает смолу.

Слиток урана.



Окрашенные соли урана.

ванием жёлтого раствора нитрата уранила (нитрата диоксоурана) $UO_2(NO_3)_2$, в котором уран находится в высшей степени окисления +6. Данное вещество может быть получено также при растворении в кислоте оксида урана (VI).

Светло-жёлтый гидроксид уранила $UO_2(OH)_7$, называемый иногда урановой кислотой, проявляет свойства амфотерного соединения. При растворении его в кислотах образуются соли уранила: $UO_2(OH)_2$+2HCl=UO_2Cl_2+$2H_2O$, а при действии щелочей получаются уранаты — соли урановой кислоты: $2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_3{\bullet}H_2O= (NH_4)_2U_2O_7{\downarrow}+3H_2O+4NH_4NO_3$.

ПРОИЗВОДСТВО УРАНА

Уран принадлежит к числу редких элементов. Однако в земной коре его $2{\bullet}10^{-4}$%, т. е. больше, чем кадмия, серебра, ртути и висмута. Известно около 200 минералов урана, большинство из них — оксиды переменного состава или сложные уранаты (например, карнотит $K_2O{\bullet}2UO_3{\bullet}V_2O_5{\bullet}3H_2O$, названный в честь французского горного инженера М. А. Карно). Небольшое количество урана содержится также во фторапатите $Ca_5(PO_4)_3$(OH, F), монаците, некоторых глинах и сортах гранита. Простейший минерал — уранинит UO_{2+x}, Это диоксид урана, подвергшийся частичному окислению кислородом воздуха либо кислородом, выделившимся в результате перестройки структуры оксида UO_2 при радиоактивном превращении урана в свинец: при этом образуется оксид PbO, а избыточный кислород, выделяющийся в свободном виде, окисляет уран. Урановая руда считается богатой, если содержит от 0,5 до 1% урана. На заводах по переработке урановых руд уранинит обогащают, а затем отделяют уран от примесей и выделяют в виде оксида UO_2.

Для получения металлического урана диоксид переводят в тетрафторид: $UO_2+4HF=UF_4+2H_2O$ и потом восстанавливают металлотёрмически: $UF_4+2Mg\xrightarrow{t^\circ}U+2MgF_2$. Возникает вопрос: зачем надо превращать оксид во фторид, если уран можно получать и напрямую из оксида, восстанавливая его кальцием или магнием? Восстановление из фторида предпочтительнее, потому что только в этом случае выделяющегося в ходе реакции тепла достаточно для расплавления и металла, и шлака. Когда расплав охлаждают, образуется слиток урана. А при восстановлении оксида уран получается в виде порошка, который трудно отделить от шлака.

ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

Природный уран представляет собой смесь трёх изотопов: ^{235}U (0,72%), ^{238}U (99,274%) и ^{234}U (0,006%). Для нужд ядерной техники часто необходим уран, обогащённый изотопом ^{235}U. Это ставит перед исследователями нелёгкую задачу разделения изотопов. В промышленности наибольшее распространение приобрёл *газодиффузионный метод,* основанный на неодинаковой скорости диффузии (проникновения) частиц с



Урановая руда и оксид урана(IV).

ЯДЕРНЫЕ ПУЛИ

Большие надежды как на перспективное ядерное топливо в своё время возлагались на изотоп калифорния ^{251}Cf, который по ядерным свойствам близок урану-235. Однако практический интерес к нему остыл после того, как была определена критическая масса этого изотопа: она составляет всего... 10 г. Мощность происходящего при такой массе миниатюрного ядерного взрыва может быть использована лишь в специальных пулях или снарядах.



Начало ядерного взрыва. Фотография сделана через 0,025 с после начала реакции.

различной массой через пористую перегородку — мембрану. Для выделения изотопа ^{235}U весь металл переводят во фторид UF_6 — легколетучее кристаллическое вещество. Процесс
разделения повторяют многократно с помощью специального каскада с большим числом ячеек, содержащих пористые перегородки. Для обогащения урана изотопом 235 от исходного его содержания в природной смеси до 95% требуется каскад в 5 тыс. ступеней.

Изотопы ^{235}U и ^{238}U обладают одинаковыми химическими, но различными ядерными свойствами. Так, ядра урана-235 при бомбардировке их медленными (тепловыми) нейтронами делятся на части, высвобождая колоссальное количество энергии:


$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n = \frac{\text{продукты}}{\text{распада}} + E + 2{,}2\,^{1}_{0}n.$

ПОГОНЯ ЗА 17 АТОМАМИ

Вторую сотню химических элементов в таблице Менделеева открывает элемент, названный в честь её создателя. Увлекательную и захватывающую историю открытия 101-го элемента рассказали Альфред Гиорсо, Беруэлл Харви, Грегори Чоппин и Стенли Томпсон — сотрудники Гленна Сиборга, получившего в 1951 г. Нобелевскую премию за изучение химических свойств трансурановых элементов.

«Новый элемент — менделевий был получен путём бомбардировки эйнштейния, 99-го элемента, ядрами гелия. Ядерная реакция предельно проста: $^{253}{}_{99}Es+^{4}{}_{2}He \rightarrow ^{256}{}_{101}Md+^{1}{}_{0}n$. Мы осуществили её в циклотроне, где пучок ядер гелия ударяется о небольшую мишень. Мишень — это кусочек очень

тонкой золотой фольги, на заднюю поверхность которой нанесён электролитическим способом неразличимый простым глазом слой эйнштейния — не более, чем несколько миллиардов атомов. Если некоторые атомы эйнштейния превратятся в результате бомбардировки в менделевий, то они должны покинуть мишень, будучи выбиты из неё при соударении с ядрами гелия. Позади мишени расположена ещё одна золотая фольга, которая захватывает атомы нового элемента, как только они вылетают из мишени. Ядра гелия, обладающие большой скоростью, были получены на старом полутораметровом
циклотроне, расположенном на спортивной площадке Калифорнийского университета в Беркли. Если позволить мощному потоку ядер гелия пройти мимо мишени и вырваться наружу, в воздух, то его можно увидеть — это узкий голубой пучок света. Его даже можно сфотографировать через полутораметровый слой воды, который служит смотровым окном, ведущим в помещение, где расположен циклотрон. Это и есть тот самый пучок, который падает на мишень и, прибавляя два протона гелия к 99 протонам эйнштейния, превращает последний в менделевий.

В реальных условиях эксперимента — во время бомбардировки мишени всё помещение, где расположен циклотрон, было наглухо закрыто. Харви и Гиорсо находились снаружи, за „водяной дверью" — большим баком на роликовых катках, наполненным водой. Оставалось лишь ожидать стартового выстрела, чтобы начать эту необычную скачку с препятствиями. Мы рассчитывали в нашем первом опыте получить всего только один или, может быть, два атома 101-го элемента. И эти один или два атома нужно было выделить из миллиардов атомов эйнштейния и идентифицировать менее чем за полчаса. Как только был подан сигнал отбоя, Харви и Гиорсо немедленно отодвинули „водяную дверь" и ринулись внутрь. Гиорсо быстро вынул из мишени „держатель", Харви снял двумя пинцетами вторую золотую фольгу и
запихнул её в пробирку. Затем он помчался по коридорам и вверх по лестницам в комнату, предназначенную для временной лаборатории. В этой, с позволения сказать, лаборатории Харви передал фольгу Грегори Чоппину, который стал нагревать её в растворе, с тем чтобы золото растворилось. В итоге мы получили жидкость, содержащую золото, смесь некоторых других элементов и, возможно, несколько атомов менделевия...

Остальные необходимые химические операции надо было производить за милю от циклотрона, на вершине холма, в Радиационной лаборатории. Гиорсо уже сидел за рулём автомашины возле здания циклотрона, готовый сорваться с места и с бешеной скоростью мчаться на холм.

У нас имелось — мы надеялись, что это так, — несколько атомов элемента № 101, и наша задача заключалась в том, чтобы выделить и идентифицировать их раньше, чем они успеют распасться. Менделевий является настолько короткоживущим элементом, что половина любого количества его распадается приблизительно за полчаса, превращаясь в изотоп фермия, который в свою очередь распадается путём самопроизвольного (спонтанного) деления. Драгоценные капли раствора были привезены на холм Беркли в корпус ядерной химии. Чоппин и Харви бросились в лабораторию, где их ожидал Стенли Томпсон

*В качестве ядерного топлива на АЭС обычно используется оксид UO_2.

Продуктами деления обычно являются ядра элементов середины периодической системы, например бария, криптона, олова, лантанидов. При превышении критической массы (минимальной массы радиоактивного нуклида, при достижении которой начинается самопроизвольная цепная ядерная реакция) процесс деления приобретает характер разветвлённой цепной реакции, которая приводит к ядерному взрыву.

Изотоп ^{238}U не способен делиться под действием пучка нейтронов. Его ядра, захватывая быстрые нейтроны, превращаются в ядра урана-239, который в свою очередь превращается

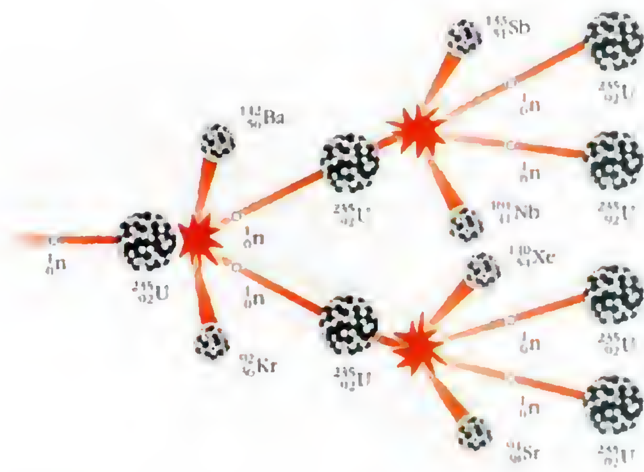


Схема цепной ядерной реакции деления ^{235}U.

с аппаратурой, предназначенной для отделения 101-го элемента от эйнштейния и всех других элементов, которые могут присутствовать в растворе.

Вначале жидкость была пропущена через ионообменную колонку, чтобы избавиться от золота. Золото задерживается в колонке, в то время как раствор, содержащий менделевий, капает со дна её. Эти капли были высушены и вновь растворены, после чего Томпсон пропустил их через вторую колонку для отделения менделевия от любых других элементов, которые всё ещё могли оставаться в растворе.

Эти капли, падающие со дна колонки, последовательно принимались на небольшие платиновые пластинки, которые затем подставлялись по нагревательную лампу и высушивались. Далее пластинки были перенесены в „счётную комнату", где Гиорсо поместил их в специальные счётчики — каждую пластинку в свой счётчик. Если какое-то количество менделевия присутствовало в одной из исследуемых капель, то его можно было бы выявить по характеру радиоактивного распада. Когда атом нового элемента распадается, то образовавшиеся при этом осколки создают в счётчике „вспышку" сильной ионизации. Этот импульс тока вызывает скачок пера на регистрационной ленте записывающего прибора.

Характерным для этих неуловимых тяжёлых элементов является то, что мы не можем положительно идентифицировать атом до тех пор, пока он не перестанет быть именно этим элементом и не распадётся в какой-то иной атом. Это несколько напоминает человека, который считает деньги только тогда, когда расстаётся с ними.

Во время первого эксперимента нам пришлось ждать более часа, прежде чем перо подскочило до середины шкалы и упало обратно, нарисовав линию, что означало распад впервые открытого атома менделевия. Поскольку произошло чрезвычайное событие в жизни Радиационной лаборатории, мы подключили к счётчикам пожарный звонок, находящийся в коридоре, так что каждый раз, когда распадался атом элемента №101, раздавался сигнал тревоги. Это был наиболее эффектный способ оповещения о важном событии в мире атомного ядра, но вскоре он был заменён более совершенным средством связи, не противоречившим предписаниям пожарной охраны.

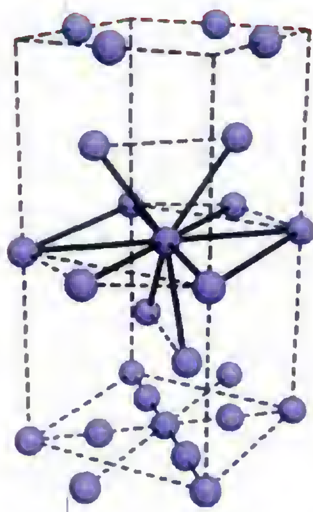
Мы обнаруживали приблизительно по одному атому менделевия в каждом из наших первых экспериментов. Было поставлено около дюжины опытов, и наш общий итог составил 17 атомов нового элемента!».

В книге Г. Сиборга и Э. Вэленса «Элементы вселенной», откуда взят этот отрывок, помешена фотография части ленты самописца, на которой зарегистрированы несколько резких отклонений пера, а около них — довольно чёткие пометки экспериментаторов. Вначале стоит дата: 2.19.55 (19 февраля 1955 г.) и запись: «Начало отделения 101 — 100», т.е. момент отделения менделевия и продукта его распада — фермия от других элементов. У первого пика — восклицание: «Hooray» («Ура!») и приписка: «впервые — ^{256}Mv» (в современной таблице символ менделевия — Md). У второго пика записано: «Двойное ура», у третьего: «Тройное ура», и после окончания опыта —

заключительная запись на ленте: «Этот эксперимент убедительно доказывает химическую идентификацию элемента 101» и подписи: A. Ghiorso, B. Harvey. В год открытия Гиорсо исполнилось 40 лет, Харви — 63.
В настоящее время получено уже 14 изотопов менделевия — от ^{247}Md до ^{260}Md. Последний оказался и самым долгоживущим: период его полураспада составляет 27,8 суток.
В заключение выдержка из книги Э. Хайда, И. Перлмана и Г. Сиборга «Трансурановые элементы»:
«Для нового элемента было предложено наименование „менделевий"... в знак признания заслуг великого русского химика Д. И. Менделеева, который первый использовал для предсказания химических свойств неоткрытых элементов периодическую систему элементов, принципы которой явились ключом для открытия большинства трансурановых элементов».

ОТКРЫТИЕ В ЯДЕРНОМ ОБЛАКЕ

Элементы с порядковыми номерами 99 и 100 были открыты в ноябре 1952 г., когда американцы осуществили термоядерный взрыв на коралловом острове Бикини в южной части Тихого океана. В результате взрыва возникло радиоактивное облако диаметром примерно 200 км. В эпицентр были направлены беспилотные радиоуправляемые самолёты. Полученные с них данные указывали на то, что часть атомов урана, входившего в состав термоядерного устройства, захватили до 17 нейтронов. Радиоактивный распад образовавшихся при этом сверхтяжёлых изотопов урана последовательно порождал трансурановые элементы, вплоть до элементов с порядковыми номерами 99 и 100. Чтобы выделить возможно большее их количество, исследователям пришлось переработать тонны кораллов, собранных в районе взрыва. Впоследствии эти элементы удалось получить и в ядерном реакторе. Они были названы эйнштейнием (Es) и фермием (Fm).



Плутоний — мягкий серебристо-белый металл ($t_{пл}$=640 °С), на воздухе окисляется до оксида PuO_2. Плутоний имеет шесть (!) полиморфных модификаций. Структура одной из них (γ-Pu), устойчивой при температурах 207—315 °С, показана на рисунке. Каждый атом плутония в этой структуре имеет десять соседей, что характерно для многих актинидов.

последовательно в нептуний-239 и плутоний-239:



$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{239}_{92}U + \gamma,$$



$$^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta} ^{239}_{94}Pu.$$

$T_{1/2}$ = 23,5 мин $T_{1/2}$ = 2,3 дней $T_{1/2}$ = 24 113 лет

Изотоп ^{239}Pu, образующийся в ядерных реакторах, тоже используется в качестве ядерного топлива: его ядра способны к делению под действием нейтронов с выделением энергии аналогично урану-235. Плутоний возникает из урана-238 прямо в реакторе и тут же вовлекается в процесс деления.

Изотоп ^{239}Pu, как и ^{235}U, используют и при изготовлении ядерного оружия. Для ^{235}U критическая масса составляет около 0,8 кг, для ^{239}Pu — 0,5 кг. В момент ядерного взрыва в атомной бомбе специальным образом соединяются два куска ядерного топлива, масса каждого из которых немного меньше критической. Уран — один из самых тяжёлых металлов (его плотность 19 г/см^3, что почти вдвое превышает плотность свинца), поэтому урановый шар с массой равной критической имел бы радиус всего 2,2 см.

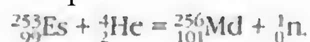
ОТ УРАНА ДО ЛОУРЕНСИЯ

Путём бомбардировки урана-238 нейтронами или ядрами лёгких атомов в 40—50-х гг. XX в. удалось синтезировать многие трансурановые элементы.

Большая заслуга в этом принадлежит профессорам Калифорнийского университета Гленну Теодору Сиборгу (1912—1999) и Эдвину Маттисону Макмиллану (1907—1991), удостоенным в 1951 г. Нобелевской премии по химии.

Первые трансурановые элементы — нептуний (Np, в честь планеты Нептун) и плутоний (Pu, в честь планеты Плутон) образуются при β-распаде ядер урана. Для синтеза следующего элемента (№ 95) потребовалось использование более мощных потоков нейтронов, которыми бомбардировали ядра нуклида ^{239}Pu. Этот элемент получил название «америций» (Am).

Некоторые элементы, например эйнштейний и фермий, были впервые выделены в 1952 г. из продуктов термоядерного взрыва. В 1955 г. при облучении одного из изотопов эйнштейния ядрами гелия (α-частицами) был получен элемент с порядковым номером 101, который по предложению Сиборга назвали в честь Д. И. Менделеева:



$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He = ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n.$$

Если нептуний, плутоний и америций, подобно урану, образуют устойчивые соединения в высоких степенях окисления: +5, +6 и даже +7 (что для урана невозможно), то последующие актиниды, например менделевий, в своих соединениях обычно трёхвалентны. Хлорид менделевия (III) может быть легко восстановлен в водном



Дмитрий Иванович Менделеев.

растворе до дихлорида: $2MdCl_3+Zn=2MdCl_2+ZnCl_2$.

С 60-х гг. параллельные исследования по синтезу трансурановых элементов проводили советские учёные под руководством академика Георгия Николаевича Флёрова (1913—1990) в Объединённом институте ядерных исследований (Дубна). Они, в частности, разработали метод определения химических свойств элементов, образующихся в количестве нескольких атомов.

До исследований Сиборга и его коллег периодическая система завершалась ураном. В ней отсутствовало специальное семейство актинидов, а уран относили к подгруппе хрома. Таким образом, периодическая система элементов приобрела современный вид сравнительно недавно — каких-нибудь полвека назад.

ЧТО ТАМ, ЗА ГОРИЗОНТОМ?

Самый лёгкий элемент — водород; его атомный номер 1, заряд ядра +1, меньше не бывает, потому вопрос о существовании более лёгких элементов отпадает сам собой. А как обстоят дела с нижней границей периодической системы? Да и есть ли она?

Элемент № 103 — лоуренсий (Lr), синтезированный в начале 60-х гг. XX в., заполнил последнюю клетку в ряду актинидов. Для получения более тяжёлых элементов в подмосковном городе Дубне был создан уникальный ускоритель тяжёлых ионов. В 1968— 1969 гг. с его помощью при облучении ионами неона-22 мишени, содержащей плутоний, удалось получить элемент № 104: $^{242}_{94}Pu+^{22}_{10}Ne\rightarrow^{259}104+5^{1}_{0}n$, впоследствии названный резерфордием (Rf). Одновременно он был синтезирован и американскими исследователями. Элемент № 104 — первый химический трансурановый элемент, не относящийся к семейству актинидов; свойства его соединений резко отличаются от свойств соединений актинидов.

В 1970 г. в Дубне под руководством Г. Н. Флёрова и в США под руководством А. Гиорсо были получены первые атомы элемента № 105, которому дали название «дубний» (Db).

Используя аппаратуру, позволяющую проводить химические исследования с короткоживущими нуклидами буквально за несколько секунд, удалось довольно много узнать о химических свойствах элементов № 104

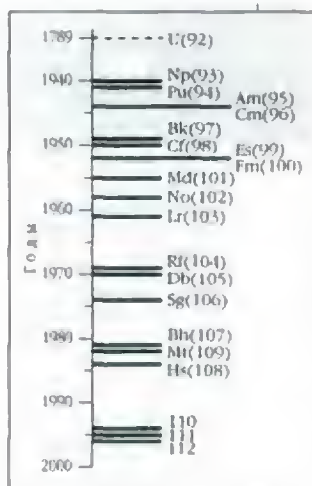
и 105. Оказалось, что резерфордий принадлежит к четвёртой группе и является химическим аналогом титана, циркония и гафния, а дубний — аналог *d*-элементов пятой группы — ванадия, ниобия и тантала.

В 60-х гг. XX в. физики высказали предположение о том, что элемент №114 из-за некоторых особенностей строения ядра должен иметь нуклиды, обладающие повышенной стабильностью. Полагали даже, что этот элемент можно найти в природе. В литературе появился термин «остров стабильности»: подразумевалось, что относительно высокой устойчивостью могут характеризоваться и некоторые другие элементы «второй сотни». Однако, несмотря на интенсивные поиски, обнаружить 114-й элемент в природе не удалось.

В 80-х гг. в лабораториях Дубны и Дармштадта (Германия) развернулись работы по получению новых



Здание лаборатории ядерных реакций в Дубне.



Последовательность открытия трансурановых элементов.
305



Учёные, осуществившие синтез элемента № 110: М. Юссонуа (Франция), Ю. П. Харитонов, Ю. Ц. Оганесян (слева направо).

сверхтяжёлых элементов. Были синтезированы элементы с атомными номерами 106—112. После длительных дискуссий международное сообщество учёных решило назвать элемент № 106 сиборгием (Sg) — в честь американского химика и физика Гленна Сиборга; элемент № 107 — борием (Bh) — в честь датского физика Нильса Бора, создавшего планетарную модель атома; элемент № 108 — гассием (Hs) — по названию земли (области) Гессен, в которой расположен город Дармштадт; элемент №109- мейтнерием (Mt) — в честь австрийского учёного Лизе Майтнер (Мейтнер), внёсшей решающий вклад в объяснение механизма ядерного деления. Сообщений о названиях более тяжёлых элементов пока нет. Большинство нуклидов элементов с атомными номерами 106—112 характеризуются очень малыми периодами полураспада — от нескольких миллионных до десятых долей секунды.

При синтезе 114-го элемента использовали необычные «снаряды» — ионы стабильного, хотя и редкого, природного нуклида ^{48}Ca, а в качестве мишени — доступный нуклид ^{244}Pu. Избыток нейтронов в ядрах атомов мишени и в бомбардирующих ионах повышает вероятность получения нового сверхтяжёлого ядра.

Использование тяжёлых ионов ^{48}Ca в качестве снарядов создаёт и определённые проблемы. Кальций — сравнительно труднолетучий металл, и получить пучок его атомов (для последующей их ионизации) значительно сложнее, чем пучок атомов неона. К тому же пары кальция химически очень активны: они легко взаимодействуют с кислородом, азотом, с парами воды, другими веществами.

На рубеже 1998—1999 гг. работа дубнинских исследователей по получению первых атомов 114-го элемента увенчалась успехом. Сначала удалось зафиксировать образование нуклида $^{289}114$ в результате ядерной реакции $^{244}_{94}Pu+^{48}_{20}Ca=^{289}114+3^{1}_{0}n$. Возникший нуклид испытывает три последовательных α-распада, образуя соответственно нуклиды $^{285}112$,$^{281}110$ и ^{277}Hs. Ядра ^{277}Hs далее претерпевают спонтанное деление. По оценке, время жизни атомов элемента № 114 и трёх дочерних нуклидов составляет от нескольких десятков секунд до нескольких минут, что значительно превышает срок жизни многих других элементов с атомными номерами больше 106.
Вскоре в Дубне получили два атома нуклида $^{287}114$ по ядерной реакции $^{242}Pu+^{48}Ca=^{287}114+3^{1}_{0}n$. Время жизни новых ядер оказалось равным нескольким секундам.
Американские исследователи сообщили о том, что при ядерной реакции $^{208}_{82}Pb+^{86}_{36}Kr=^{293}118+^{1}_{0}n$ ими получены три атома элемента №118; время их жизни составляет 100— 200 микросекунд. Нуклид $^{293}118$ испытывает шесть последовательных α-распадов, в результате чего образуется нуклид 106-го элемента (сиборгия). При испускании первой α-частицы атом элемента № 118 превращается в атом нового элемента с атомным номером 116.
Подтверждений работ по синтезу нуклидов элементов с номерами 114, 116 и 118 пока не поступило, но, несомненно, рано или поздно надёжные данные о синтезе этих элементов должны появиться.
Есть ли предел возможности синтеза новых сверхтяжёлых элементов? Или ситуация здесь такая же, как с линией горизонта: по мере приближения к горизонту, он отодвигается всё дальше и дальше?..
Всю вторую половину XX в. открытие новых элементов происходило и до сих пор происходит регулярно.



Профессор Калифорнийского университета Гленн Сиборг долгие годы возглавлял группу учёных, занимающихся синтезом новых элементов. Его имя ещё при жизни было увековечено в названии элемента № 106. Обратите внимание, что соседний элемент № 105 обозначен в периодической системе как Ha (ганий), вместо утверждённого ИЮПАК Db — дубний. Так это и сейчас принято в США.



Австрийский радиохимик
Лизе Майтнер (1878— 1968). В её честь
назван элемент № 109.

Конечно, должен существовать определяемый физическими законами предел устойчивости ядер новых атомов. Электроны внутренних оболочек сверхтяжёлых атомов оказываются всё ближе и ближе к ядру и рано или поздно должны захватываться им. Кроме того, возрастает и взаимное отталкивание протонов в ядре. По-видимому, в конце концов наступит такой момент, когда получить очередной элемент будет уже невозможно. Но когда именно это случится, сказать пока нельзя...
А исследователям остаётся идти и идти к «линии горизонта».

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В ДЕЙСТВИИ

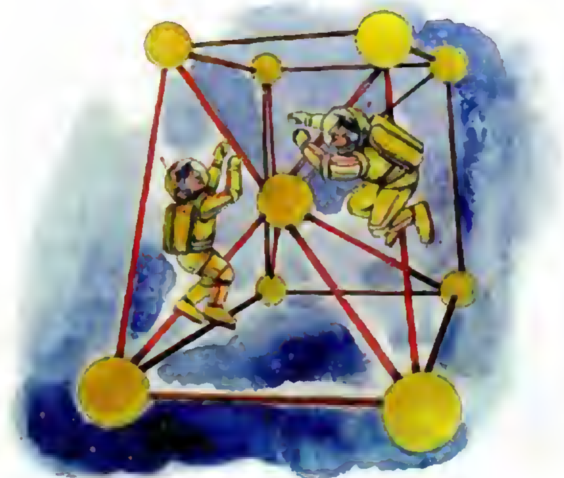
Каких свойств веществ чаще всего хотят добиться химики-неорганики? В большинстве случаев — экстремальных. Вспомним, что львиная доля процессов с участием органических соединений (за исключением, может быть, полимеров), протекает в условиях, близких к биологическим, — в очень ограниченном интервале температур и давлений. Многие органические вещества не выдерживают температур выше 200—300 °С и давлений больше нескольких сот атмосфер — дальше происходит разложение. А если нужен материал, работающий в жёстких условиях, за дело берётся неорганическая химия.

Примером может служить история создания специального покрытия для спускаемых космических аппаратов. Снижаясь, они входят в плотные слои атмосферы с высокой скоростью. От трения о воздух поверхность аппарата разогревается до огромной температуры — тут будет уничтожено всё, что может гореть. Значит, материал должен быть устойчивым к окислению, тугоплавким и обладать низкой теплопроводностью — ведь в спускаемом отсеке будет находиться чувствительное научное оборудование или даже живые существа.

Ясно, что вещества, из которых можно изготовить такое покрытие, следует искать среди тугоплавких оксидов, не забывая при этом ни об их химических свойствах (скажем, CaO или BaO плавятся при очень высоких температурах — 2600 и 1920 °С соответственно, но в природных условиях не проявляют никакой химической
устойчивости), ни о теплопроводности, ни, наконец, о стоимости. И решение было найдено: покрытие некоторых летательных аппаратов сделано из керамики на основе одного из самых инертных и в то же время достаточно тугоплавких оксидов — Ta_2O_5 ($t_{пл}$=1890 °С).

Большие задачи ставит перед неорганической химией и электроника. Ей нужны не только сверхчистые кремний и германий, но и вещества с нестандартными и очень сложными диэлектрическими свойствами, например *сегнетоэлектрики.*

Если сегнетоэлектрик поместить на некоторое время во внешнее электрическое поле, он становится самостоятельным источником поля, подобно намагниченному куску железа. Если затем поменять внешнее поле на противоположное, скачком изменится



*Оксид тантала Ta_2O_5 — белый тугоплавкий порошок с плотностью 4,6— 5,2 г/см^3, инертный по отношению к воде и минеральным кислотам.

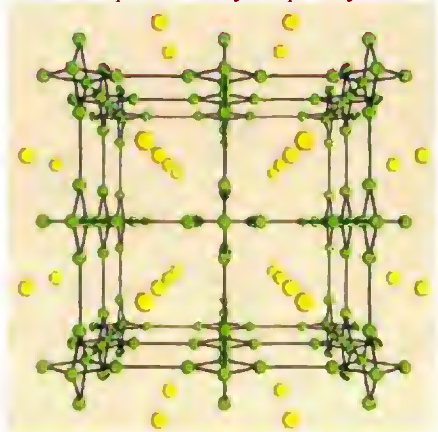
** Сегнетоэлекгрики — диэлектрики, сохраняющие поляризацию (смещение положительных и отрицательных зарядов друг относительно друга) после устранения внешнего электрического поля. Сегнетоэлектриками являются титанат бария $BaTiO_3$, ниобат калия $KNbO_3$, сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

307

ГЕКСАБОРИД ЛАНТАНА

В наше время большое значение уделяется синтезу соединений с практически важными свойствами. Примером такого вещества могут служить фиолетово-пурпурные кристаллы гексаборида лантана LaB_6. Они весьма термостойки ($t_{пл}$=2740 °С), обладают высокой твёрдостью, а при нагреве легко испускают электроны. Именно поэтому LaB_6 начали использовать в катодах электроннолучевых трубок — элементах дисплеев и телевизоров. Катод посылает «электронный луч», который, попадая на экран, и создаёт изображение. Явление носит название термоэлектронной эмиссии. У кристалла гексаборида лантана она происходит при температуре значительно более низкой, чем у обычно применяемых материалов, таких, как паста из оксида бария, нанесённая на вольфрамовую нить.

Гексаборид лантана, образующийся при сплавлении порошка бора и лантана в дуговых печах, имеет неоднородную структуру. Кристаллический LaB_6 получают кристаллизацией раствора лантана и бора в расплавленном алюминии. Методом рентгеноструктурного анализа установили, что атомы бора в LaB_6 образуют правильные восьмигранники — октаэдры, связанные между собой общими вершинами в единый трёхмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы лантана. Именно благодаря такому каркасу вещество обладает высокой прочностью.



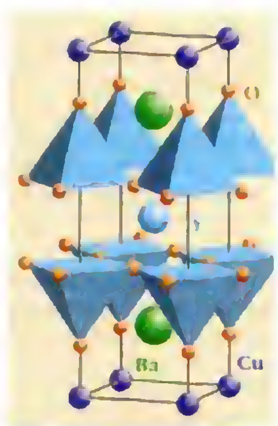
Структура LaB_6.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КУПРАТА БАРИЯ-ИТТРИЯ

В соединении $YBa_2Cu_3O_7$ содержатся атомы меди в двух степенях окисления: Cu^{+2}, находящиеся в центре квадратных пирамид $[CuO_5]$, и Cu^{+3}, расположенные в плоско-квадратном окружении из атомов кислорода $[CuO_4]$.

Считается, что сверхпроводящие свойства купрата бария-иттрия при температуре ниже -180 °С обусловлены перекрыванием 3*d*-орбиталей атомов меди и 2р-орбиталеи атомов кислорода с образованием протяжённых зон проводимости.

Отсутствие части атомов кислорода в слоях $[CuO_2]$, образованных квадратами [CuO], приводит к кислородной нестехиометрии, выражаемой индексом *x:* $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. При этом степень окисления атомов меди в таких слоях становится нецелочисленной, промежуточной между Cu^{+2} и Cu^{+3}. Дальнейшая потеря части кислорода приводит к полному восстановлению меди до Cu^{+2} и к утрате сверхпроводимости (соединение $YBa_2Cu_3O_6$).



Структура $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

и собственное поле сегнетоэлектрика. Как и у магнита, оно может сохраняться и в отсутствие внешнего поля, причём очень долго. Возник вопрос а можно ли использовать это явление в электронике? Разумеется, ответили учёные, — в первую очередь там, где требуется сохранять информацию, например в устройствах памяти. Необходимо лишь подыскать вещество — основу будущего материала. Есть сегнетоэлектрики как органические, так и неорганические. Но первые могут работать лишь в узком интервале температур, да и не очень устойчивы даже при обычных условиях: обыкновенная плесень способна вывести их из строя. Поэтому выбор пал на неорганических «претендентов».

Где их искать? Здесь химику-неорганику приходит на помощь накопленный наукой опыт. Известно, что сегнетоэлектрическими свойствами обладают соединения с кристаллической структурой, близкой титанату кальция (перовскиту $CaTiO_3$). Благо, таких соединений не очень много — их перебрали одно за другим. Выяснилось, что наилучшие свойства проявляют вещества, содержащие висмут. Круг поисков сузился — и вот резуль-

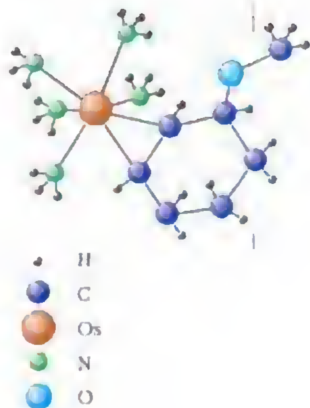
тат: соединение $SrBi_2Nb_2O_9$ уже используется в новом поколении устройств памяти.

Ни для кого не секрет, что именно в «неорганической команде» собрались чемпионы-сверхпроводники. Все они — соединения меди, а сверхпроводящие свойства обеспечивают медь-кислородные слои [CuO_2], которые присутствуют в структурах этих соединений. Однако добиться хорошей сверхпроводимости не так-то просто. Природа ставит два условия: определённая (нецелочисленная) степень окисления меди, чуть больше 2, и очень узкий диапазон длин связей медь — кислород. Какой должна быть кристаллическая структура соединения, чтобы эти условия оказались выполненными? Приходится учитывать и размеры ионов, и предпочтительность той или иной степени окисления, и даже то, к какому координационному окружению тяготеет тот или иной ион. А ведь отталкиваться здесь химику не от чего: все сверхпроводники — дети XX столетия! Приходится руководствоваться в основном интуицией. Пока удалось достичь перехода в сверхпроводящее состояние при температуре -93 °C, но физики утверждают, что это не предел. Ведь исследованы далеко не все возможности, и не исключено, что мечта экспериментаторов — сверхпроводимость при комнатной температуре — сбудется.

Большую роль в химии играют металлокомплексные катализаторы — комплексы металлов (как правило, переходных, но не всегда) с различными лигандами. Уникальными свойствами обладает комплекс осмия (III) $[Os(NH_3)_5(CF_3SO_3)]^{2+}$. Пять из шести координационных мест в нём заняты молекулами аммиака, а шестое — ионом трифторметилсульфоната, который осмий при восстановлении очень легко теряет. Образующийся ион $[Os(NH_3)_5]^{2+}$ исключительно химически активен. Он «вцепляется» даже в очень стабильную молекулу бензола. В образовавшемся веществе атом осмия оказывается химически связанным лишь с одной кратной связью в бензольном ядре. Две

оставшиеся двойные связи могут легко присоединить H_2, как обычные ненасыщенные соединения. Это позволяет превратить бензол в циклогексен с высоким выходом.

А вот совсем «свежая», ещё не решённая до конца задача для неорганического синтеза. Рассмотрим атом какого-нибудь очень активного металла, помещённый в большую полую молекулу, иными словами, в «клетку» (так эти молекулы, кстати, и



Подвергнутый гидрированию комплекс $[Os(NH_3)_5]^{2+}$ с анизолом (метиловым эфиром фенола). Этот ион легко отщепляет $[Os(NH_3)_5]^{2+}$, образуя молекулу 3-метоксициклогексена — продукт частичного гидрирования анизола.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ

При горении, как это ни странно, не всегда возникает пламя. Например, если порошок какого-либо тугоплавкого металла (циркония, гафния, ниобия и др.), смешанный с угольной сажей поджечь с краю, то вскоре за счёт выделяющейся теплоты реакция горения распространится по всему объёму смеси. Однако пламени не будет, так как в результате реакции не образуется летучих веществ, а единственный её продукт — карбид тугоплавкого металла (например, NbC).

Такой метод проведения экзотермических химических реакций с образованием твёрдых (и обычно тугоплавких) соединений получил название самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Его теоретическое обоснование разработано в 60—70-х гг. XX в., после тщательного изучения процессов горения в твёрдой фазе, но сам метод применялся и ранее. Наиболее простой самораспространяющийся высокотемпературный синтез — получение сульфидов некоторых металлов из простых веществ. Для этого надо приготовить смесь порошков серы и железа в массовом соотношении 4:7, поместить её в пробирку и сильно нагреть снизу пламенем горелки. Пойдёт реакция Fe+S=FeS, и раскалённая реакционная зона постепенно будет смешаться к верхней части пробирки.



Графитовые пластины, покрытые слоем карбида ниобия NbC.

СУЛЬФИД ХРОМА(III)

Иногда свойства полученного соединения сильно зависят от условий его синтеза. Вот пример. Любая попытка получить сульфид хрома Cr_2S_3 из водного раствора обречена на неудачу: образующееся вещество легко разлагается водой с выпадением осадка гидроксида хрома и выделением большого количества сероводорода:



$2CrCl_3+3Na_2S+6H_2O=2Cr(OH)_3\downarrow+6NaCl+3H_2S\uparrow$.

Однако если в кварцевую трубку поместить несколько граммов порошка безводного хлорида хрома, над которым пропустить ток сухого сероводорода, постепенно повышая температуру до 600 °С, образуется сульфид хрома

Cr_2S_3 в виде чёрных кристаллов с металлическим блеском:



$2CrCl_3+3H_2S\xrightarrow{t^\circ}Cr_2S_3+6HCl$.

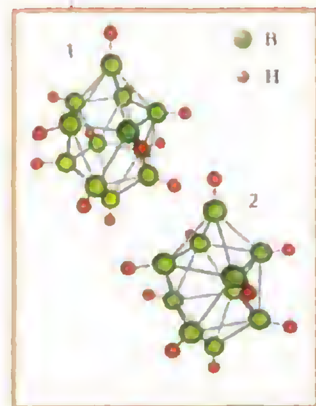
Это соединение инертно не только по отношению к воде, но и к разбавленным кислотам.



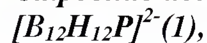
Реакция между $CrCl_3$ и Na_2S в водном растворе.



Сульфид хрома, полученный «сухим» путём, химически инертен.



Строение ионов:



$[B_{12}H_{12}P]^{2-}$(1),



$[B_{10}H_{10}]^{2-}$(2).

называются). Атом может легко терять электроны: они переходят сначала к молекуле-клетке, а потом и в реакционную среду. Вещество превращается в активнейший восстановитель, который после использования легко отделить от реакционной смеси. Но «загнать» атом металла в клетку — дело сложное. Простейшая клетка такого типа — фуллерен, и атом, скажем, лантана по размерам вполне подходит для этого. Однако процесс идёт в жёстких условиях — графит пропитывают раствором какой-нибудь соли лантана и под действием лазера испаряют. Естественно, в таких условиях получить чистое вещество невозможно: его образуется не более 40%, а остальное — разнообразные примеси, которые ещё требуется отделить.

Сейчас химикам известно и то, что очень похожие клетки способны образовывать гидриды бора, например $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Эти ионы устойчивы даже в водном растворе. В кислой среде клетка «раскрывается», и образуется полость, в которую мог бы «зайти» какой-нибудь ион. Если потом раствор подщелочить, клетка снова «захлопнется». Но ввести внутрь такой клетки атом металла ещё только предстоит.

Ныне способы работы с веществом подобны операции на живой клетке, только на уровне отдельных молекул. Они открывают возможности проведения реакций с высоким выходом продукта и в достаточно мягких условиях. Разработка этих методов и является задачей современного неорганического синтеза.

СДЕЛАЙ САМ

Современных людей, особенно городских жителей, в быту окружает огромное количество самых разнообразных химических веществ. Почти все они представляют собой сложные смеси, состоящие из множества компонентов. Однако встречаются среди них и индивидуальные вещества, с ко-

торыми в домашних условиях начинающий химик может проделать ряд интересных опытов.

ПОДУМАЕМ
О БЕЗОПАСНОСТИ

Ибн Сина говорил: «Всё есть яд, и всё есть лекарство, и только доза определяет, исцеление будет принесено или смерть». Любые, даже привычные вещества при неумелом их использовании могут нанести непоправимый вред здоровью. Например, всем известный столовый уксус — это не что иное, как 10-процентный водный раствор уксусной кислоты. Уксус служит приправой к блюдам, он нужен при приготовлении маринадов и консервов. В небольших количествах он безвреден. Но если вместо столового уксуса воспользоваться эссенцией — 80-процентной уксусной кислотой, то последствия будут весьма печальными: сильнейший кислотный ожог пищевода.

Чтобы избежать подобных неприятностей, следуйте правилам техники безопасности.

Внимательно читайте этикетки на упаковках.

Не пробуйте на вкус вещества, за исключением тех, что предназначены в пищу.

Для опытов надо иметь специальные ёмкости. Нельзя проводить опыты в посуде, из которой едят!

Всю химическую посуду храните отдельно от пищевой и мойте сразу после окончания опыта, поскольку остатки веществ могут исказить результаты следующего эксперимента. Чтобы смыть всё, что осело на стенках, используйте специальные ёршики либо ватку, намотанную на медную проволоку.

Ни в коем случае нельзя выливать не смешивающиеся с водой растворители в раковину, так как они могут разъесть пластмассовые трубы. Заведите для них закрывающуюся банку и выносите её на помойку.

Старайтесь, чтобы реактивы не попадали на кожу. Особенно берегите глаза. Если вы носите очки, не снимайте их во время опытов.

Вещества, попавшие на кожу или в глаза, смывайте холодной водой.

Помните, что многие химические реактивы способны испортить мебель. Во время экспериментов используйте клеёнку или металлическую пластину. Подойдёт также и отслужившая своё сковорода.

КАК ПРОВОДИТЬ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Для простейших опытов понадобится прозрачная посуда из материала, не реагирующего с веществами, с которыми вы работаете. Идеально подойдут небольшие пузырьки бесцветного стекла из-под лекарств. Они достаточно удобны и выдерживают нагревание в кипящей воде. Для реакций, протекающих с изменением цвета, можно использовать одноразовые пластмассовые стаканчики, прозрачные или матовые. Правда, у них слишком большой объём, к тому же они легко опрокидываются и не выдерживают даже слабого нагревания.

Хранить растворы лучше всего в пузырьках с двумя крышками —



При проведении домашних экспериментов необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Предлагаю для начала
Вот такой простой
рецепт:
Нужно в папины ботинки
Вылить мамины духи,
А потом ботинки эти
Смазать кремом
для бритья,
И, полив их рыбьим жиром
С чёрной тушью пополам,
Бросить в суп, который
мама
Приготовила с утра.
И варить с закрытой
крышкой
Ровно семьдесят минут.

Г. Остер



Несоблюдение правил техники безопасности может привести к нежелательным последствиям.



Посуда для проведения опытов в домашних условиях.



Так можно закрепить пузырёк при нагревании на водяной бане.



Все эти привычные продукты подойдут для проведения домашних экспериментов.

внутренней пластмассовой, вставляющейся в горлышко, и внешней, завинчивающейся.

Нагревают раствор на водяной бане: пузырёк с реакционной смесью помещают в ёмкость с горячей водой. Для этого сгодится старая кастрюля или консервная банка. Пузырёк можно закрепить толстой медной проволокой: один конец зацепить за горлышко, а на другом сделать крючок и подвесить на стенку кастрюли. Кипящая вода не должна попадать в сосуд с реакционной смесью, поэтому **его** погружают в кастрюлю не более **чем** наполовину.

Чтобы отбирать небольшие количества твёрдых веществ, из полосок жести делают специальные шпатели. В качестве меры жидкостей или больших объёмов твёрдых реактивов используют алюминиевые ложки. В чайную ложку обычно вмещается около 5 мл жидкости, а сыпучих веществ — 5 г «без горки» или 10 г «с горкой». В столовую — соответственно 15 мл, 15 г и 30 г. Если одной и той же лож-

кой или шпателем приходится набирать несколько веществ, каждый раз инструмент следует тщательно вымыть и обтереть насухо.

Некоторые реактивы необходимо добавлять по каплям. Для этого воспользуйтесь глазной пипеткой (только не забудьте её пометить!). После каждого опыта пипетку нужно мыть.

В целях экономии реактивов следует помнить, что для большинства опытов хватает 5—10 мл растворов и менее 0,1 г твёрдых веществ.

Заглянем на кухню. Кое-что из кухонного арсенала вполне подойдёт для первых химических экспериментов. Это, например, питьевая сода, она же двууглекислый натрий, или гидрокарбонат натрия, $NaHCO_3$. А кроме того, уксус, т. е. раствор уксусной кислоты CH_3COOH, сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$, поваренная соль $NaCl$, крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$, лимонная кислота $C_3H_5O(COOH)_3$. В простейших химических опытах можно использовать также муку, тёмные соки (краснокочанной капусты, черники, черноплодной рябины и др.), подсолнечное масло, минеральную воду и различные газированные напитки — фанту, пепси-колу и т. д.

Для начала проведём опыты с самыми простыми и всем знакомыми веществами — питьевой содой и столовым уксусом. Если растворить соду в воде и влить получившийся раствор в уксус, то можно наблюдать выделение пузырьков газа. Их появление объясняется так. Гидрокарбонат натрия — это соль слабой и неустойчивой угольной кислоты. Несколько более сильная уксусная кислота вытесняет угольную из её соли. А образовавшаяся угольная кислота немедленно распадается на углекислый газ и воду:



$$CH_3COOH+NaHCO_3=CH_3COONa+H_2O+CO_2\uparrow.$$

Углекислый газ не поддерживает горения. В этом легко удостовериться: возьмите лучинку, отщеплённую от отслужившей своё деревянной линейки или карандаша, зажгите её и задуйте. Тлеющий кончик опустите в

сосуд, где наблюдалось выделение газа, так, чтобы лучинка не касалась раствора, — она сразу погаснет.

Точно так же с содой реагируют и другие кислоты. Поэтому, используя соду, легко обнаружить присутствие кислоты в любом растворе. Например, для того чтобы убедиться, что кислоты добавляют во многие газированные напитки (фанту, пепси-колу и др.), аккуратно подогреем небольшое количество любого из этих напитков. Нагревать будем до тех пор, пока не перестанет выделяться углекислый газ. После этого охладим напиток и бросим туда несколько щепоток питьевой соды. Если в нём присутствует кислота, то вновь начнётся выделение углекислого газа: $H^{+}+HCO^{-}_{3}=H_2O+CO_2\uparrow$.

Кислоты — весьма едкие вещества. Если потемневшую бронзовую монету (10 или 50 копеек) поместить на ночь в стакан с фантой или пепси-колой, то к утру тёмный налёт оксида меди растворится, и монета будет блестеть: $CuO+2H^{+}=Cu^{2+}+H_2O$. Точно такое же действие оказывает уксусная кислота.

Иногда, после того как монета несколько дней полежит в газировке или в уксусе, она покрывается красным налётом. Это происходит потому, что сплав меди с алюминием или цинком под воздействием кислоты теряет этот более активный металл, и на поверхности монеты остаётся только медь.

Нагревая раствор питьевой соды на водяной бане, можно наблюдать выделение углекислого газа. Это идёт разложение гидрокарбоната натрия на карбонат натрия, углекислый газ и воду: $2NaHCO_3 = Na_2CO_3+H_2O+CO_2\uparrow$. Данным свойством питьевой соды пользуются кулинары, добавляя её в тесто для разрыхления. Раствор, который получился в ходе опыта, употреблять в пищу не следует, ведь карбонат натрия гораздо более едкое вещество, чем гидрокарбонат, и в больших концентрациях может вызвать щелочной ожог пищевода.

Если нагревать минеральную воду, особенно гидрокарбонатно-кальциевую или гидрокарбонатно-магние-

РЕЦЕПТ ШИПУЧКИ

На реакции лимонной кислоты с питьевой содой основано приготовление шипучек — порошков или таблеток, которые при растворении в воде образуют газированный напиток. Чтобы сделать шипучку, в пищевой посуде смешайте четверть чайной ложки питьевой соды, половину чайной ложки лимонной кислоты и чайную ложку сахара. Если смесь высыпать в стакан с водой и перемешать, то выделится газ, а вода приобретёт кисловатый вкус. Если соды взять слишком много, кислота прореагирует вся, поэтому вкус будет не кислый, а слегка горьковатый. Вы можете сами подобрать такое соотношение соды и лимонной кислоты, чтобы вкус напитка был наиболее приятным.

вую (например, нарзан), то наряду с выделением углекислого газа можно наблюдать появление осадка. Это присутствующий в минеральной воде гидрокарбонат кальция, как и питьевая сода, разлагается с образованием карбоната и углекислого газа. Однако карбонат кальция, в отличие от карбоната натрия, нерастворим в воде и выпадает в осадок



$Ca(HCO_3)_2=CaCO_3\downarrow+H_2O+CO_2\uparrow$.

Если добавить питьевую соду к соку черноплодной рябины, то он изменит цвет с фиолетового на голубой или синий. Фиолетовую окраску сокам придают так называемые антоциановые красители, которые обладают свойствами индикаторов. В присутствии кислот они фиолетовые, а в нейтральной или щелочной среде — синие. Сода нейтрализует кислоты, содержащиеся в соке, и цвет красителя меняется. Если несколько капель



Налёт на бронзовой монете, помещённой на несколько часов в фанту, растворяется.

313



При добавлении растительного масла к водному раствору иода можно наблюдать переход иода из водной фазы в органическую (экстракцию). Процесс экстракции заметно ускорится, если смесь энергично всряхивать.

сока черноплодной рябины растворить в стакане водопроводной воды, она, скорее всего, тоже приобретёт синюю окраску, которую можно превратить в фиолетовую, добавив немного уксуса или лимонной кислоты. Изменение цвета сока указывает на то, что водопроводная вода имеет нейтральную или слабощелочную реакцию среды.

Заглянем в аптечку. Для проведения дальнейших опытов изучим содержимое аптечки, из которой нам могут пригодиться иодная настойка, фенолфталеин, нашатырный спирт (раствор аммиака NH_3), перекись водорода H_2O_2.

Эксперименты начнём с иода. Добавим к иодной настойке несколько капель перекиси водорода и перемешаем. Через некоторое время из раствора выделится чёрный поблёскивающий осадок. Это кристаллический иод — плохо растворимое в воде вещество. Иод выпадает быстрее, если раствор немного подогреть горячей водой.

Перекись нужна для того, чтобы окислить содержащийся в настойке иодид калия KI (его добавляют, с целью увеличить растворимость иода).

С плохой растворимостью иода в воде связана и другая его способность — *экстрагироваться* из воды жидкостями, состоящими из неполярных молекул (маслом, бензином и т. д.). В чайную ложку воды добавим несколько капель подсолнечного масла. Перемешаем и увидим, что масло с водой не смешивается. Если теперь туда капнуть две-три капли иодной настойки и сильно встряхнуть, то слой масла приобретёт тёмно-коричневую окраску, а слой воды — бледно-жёлтую, т. е. бо'льшая часть иода перейдёт в масло.

Иод — весьма едкое вещество. Чтобы убедиться в этом, несколько капель иодной настойки поместим на металлическую поверхность. Через некоторое время жидкость обесцветится, а на поверхности металла останется пятно. Металл прореагировал с иодом с образованием соли — иодида. На этом свойстве иода основан один из способов нанесения надписей на металл.

При попадании капли иода на крахмал на его поверхности образуется тёмно-синее пятно. Так с помощью иода можно обнаружить крахмал на срезе картофеля. Если чайную ложку муки засыпать в мешочек, сложенный из двух слоёв марли, и прополоскать его в воде, а после этого капнуть на неё иод, вода окрасится в синий цвет, что говорит о присутствии в муке крахмала.

Эффектный опыт можно проделать с раствором аммиака (нашатырным спиртом). Аммиак образует с ионами меди окрашенное соедине-



Можно поэкспериментировать с иодом, нашатырным спиртом и перекисью водорода.

ЕЩЁ КОЕ-ЧТО О ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Иногда поваренную соль специально иодируют, т. е. добавляют к ней иодиды натрия или калия. Делается это потому, что иод входит в состав различных ферментов в организме, и при его недостатке ухудшается работа щитовидной железы. Обнаружить добавку достаточно просто. Нужно сварить крахмальный клейстер: четверть чайной ложки крахмала развести в стакане холодной воды, нагреть до кипения, кипятить пять минут и охладить. Клейстер значительно более чувствителен к иоду, чем сухой крахмал. Далее треть чайной ложки соли растворяют в чайной ложке воды, в полученный раствор добавляют несколько капель уксусной эссенции (или половину чайной ложки уксуса), половину чайной ложки перекиси водорода и через две-три минуты — несколько капель клейстера. Если соль была иодирована, то перекись водорода вытеснит свободный иод:



$2I^- + H_2O_2 + 2CH_3COOH = I_2 + 2H_2O + 2CH_3COO^-$,

который окрасит крахмал в синий цвет. (Опыт не получится, если для иодирования соли использовали $KClO_3$ вместо KI).

*Экстракция — переход вещества из одного растворителя в другой.

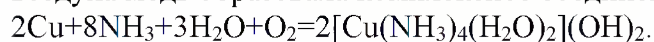


На то, что в хлебе и картофеле содержится крахмал, указывает сине-фиолетовое окрашивание, возникающее при нанесении капли иодной настойки.



С кальцинированной содой, стиральным порошком и обыкновенным мылом можно провести несколько любопытных экспериментов.

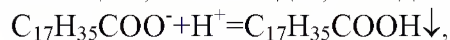
ние. Возьмите бронзовую или медную монету с тёмным налётом и залейте её нашатырным спиртом. Сразу или через несколько минут раствор окрасится в синий цвет. Это под действием кислорода воздуха медь образовала комплексное соединение — аммиакат:



$2Cu+8NH_3+3H_2O+O_2=2[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$.

Заглянем в ванную комнату. Для опытов подойдут мыло, лучше всего хозяйственное, стиральная сода Na_2CO_3 и стиральные порошки.

Простейшее хозяйственное мыло — это натриевая соль стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COONa$, содержащая длинный углеводородный «хвост». Для исследования свойств мыла растворим небольшой его кусочек, размером со спичечную головку, в столовой ложке воды. Получится пенистый раствор. Если к нему добавить концентрированную лимонную кислоту или уксусную эссенцию, пена опадёт, а жидкость заметно помутнеет. Произошла реакция



$C_{17}H_{35}COO^-+H^+=C_{17}H_{35}COOH\downarrow$,

продуктом которой является слабая стеариновая кислота — твёрдое вещество, не растворимое в воде и не способное образовывать мыльную пену. Подобный результат говорит о том, что раствор мыла имеет щелочную реакцию среды: недаром он щиплет глаза. Кстати, это главный его недостаток. Человеческая кожа содержит кислоты, и нейтрализация их мылом

может привести к её огрублению и даже растрескиванию. Наиболее качественные мыла и моющие средства не содержат оснований.

Заглянем в школьный портфель.
Даже в школьном портфеле можно найти вещества для проведения опытов. Например, силикатный клей (раствор силиката натрия Na_2SiO_3), фломастеры и мел.
Многие красители, используемые во фломастерах, способны изменять цвет под действием кислот и щелочей. Пронаблюдайте это, проведя на бумаге несколько линий разными фломастерами и капнув на них уксусом или содой. Только учтите, что

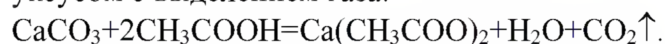


Содержимое школьного портфеля также можно подвергнуть ревизии.



Цвет линии, проведённой фломастером, меняется при нанесении раствора кислоты (уксуса) или основания (раствора соды).

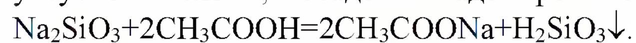
этого нельзя делать одновременно, так как уксус нейтрализует соду.
Школьный мел состоит в основном из карбоната кальция. Как любой карбонат, он реагирует с уксусом с выделением газа:



$CaCO_3+2CH_3COOH=Ca(CH_3COO)_2+H_2O+CO_2\uparrow$.

Однако полностью растворить мел в кислоте не удастся, поскольку гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, добавляемый в мел, чтобы он не крошился, плохо растворяется в воде и не реагирует с уксусом. Интересны опыты с силикатным клеем. Используя фенолфталеин, нетрудно убедиться, что содержащийся в клее силикат

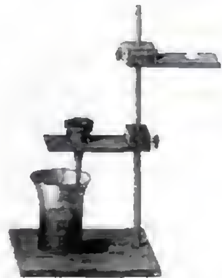
натрия создаёт щелочную среду. Действительно, если добавить к силикатному клею раствор уксусной кислоты, в осадок выпадет кремниевая кислота — гидратированный оксид кремния:



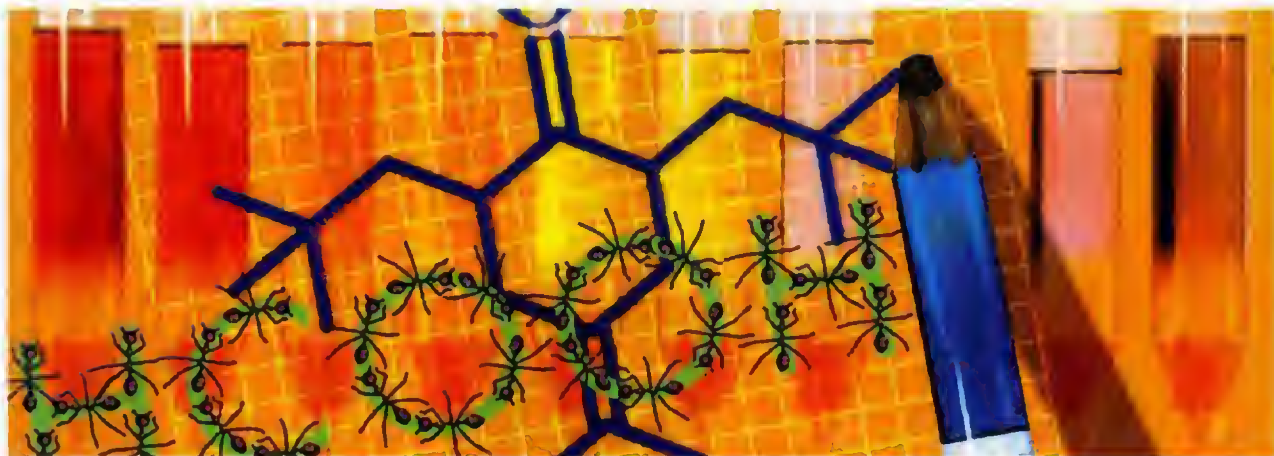
$Na_2SiO_3+2CH_3COOH=2CH_3COONa+H_2SiO_3\downarrow$.

Полученный осадок можно высушить в духовке и развести разбавленным раствором водорастворимых чернил. В результате чернила осядут на поверхности оксида кремния, и смыть их не удастся.

Такое явление называется адсорбцией (от *лат.* ad — «на» и sorbeo — «поглощаю»), а оксид кремния — хороший адсорбент.




H—C≡C—H
ХИМИЯ УГЛЕРОДА



С САМОГО НАЧАЛА
НАУКА, КОТОРАЯ СОЗДАЛА СВОЙ ПРЕДМЕТ



Марселен Бертло.

В 1860 г. французский химик Марселен Бертло произнёс замечательные слова: «Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных и гуманитарных наук». На июль 1999 г. описано приблизительно 18 млн. индивидуальных химических веществ. Из них около 80 % составляют соединения углерода с такими элементами, как водород, кислород, азот, сера, фосфор, галогены. Атомы углерода обладают уникальной способностью образовывать прочные одинарные и кратные связи не только с перечисленными элементами, но также друг с другом, соединяясь при этом в длинные линейные и разветвлённые цепи, циклы и сложные каркасные структуры. По свойствам они существенно отличаются от соединений других элементов. И потому одно из современных определений науки, изучающей эти вещества, можно сформулировав так: «Органическая химия — это химия соединений углерода».

Ежегодно число органических соединений увеличивается на 300— 400 тыс. Большинство этих веществ никогда не существовали в природе. Они синтезированы в химических лабораториях. Органическая химия стремительно расширяет свой особый, рукотворный материальный мир. На рубеже третьего тысячелетия она стала основным источником получения новых материалов, лекарственных препаратов, средств защиты растений, красителей, различных видов топлива и многих других нужных человеку веществ. Однако путь к вершинам современных достижений был долгим и не всегда прямолинейным.

НЕУЛОВИМАЯ «ЖИЗНЕННАЯ СИЛА»

Органическая химия ещё очень молода: как самостоятельная теоретическая дисциплина она сформировалась в XIX в. И тем не менее её по праву можно считать древнейшей из



Красильщик. Гравюра Ж. Аммана. Издание 1568 г.

наук, ведь знакомство наших предков с органическими веществами произошло задолго до новой эры. В те времена люди добывали и обрабатывали только такие материалы, которые были необходимы в их каждодневной борьбе за выживание. Вот почему начальный этап развития химической науки обычно называют периодом практической химии. Из сырья растительного и животного происхождения наши далёкие предки получали самые разнообразные продукты: пекли хлеб, делали пиво, уксус, сыр... В течение тысячелетий оставалась неизвестной природа алкоголя и углекислого газа, образующихся в процессе брожения, но с незапамятных времён люди владели техникой приготовления вина брожением виноградного сока. В Египте, Финикии, Индии издавна широко применялись природные красители — индиго, марена, пурпур. Ещё в древности был освоен процесс дубления кож некоторыми веществами растительного происхождения. Приготовление мыла путём обработки жиров растительной золой и известью описано в «Естественной истории» Плиния Старшего.

Во II в. н. э. в истории химии начинается новый — алхимический период. Как и их предшественники, алхимики вначале не проводили различий между неорганическими и органическими веществами. И только в IX в. арабский учёный Ар-Рази в «Книге тайн» впервые дал классификацию всех известных в то время веществ, разделив их на три большие группы: землистые (минеральные), растительные и животные.

В целом в исследовании неорганических веществ успехи алхимиков оказались более значительными, чем в изучении органических соединений. Некоторый прогресс в области органической химии был достигнут благодаря развитию техники перегонки. Именно алхимики научились получать чистый спирт перегонкой крепких вин. Перегонные аппараты появились в Италии в XI в. и скоро стали известны в других странах. Испанский алхимик и врач Арнальдо из Вилановы (1240—1311), по-видимому, первым описал винный (этиловый) спирт, названный им «водой жизни» (*лат.* aqua vitae), и указал на возможность его получения перегонкой виноградного вина. А его соотечественник Раймунд Луллий представил уже несколько способов приготовления крепкого винного спирта.

В XVI столетии в химии утвердилось ещё одно направление, которое связано прежде всего с именем Парацельса. Учёный предложил объединить алхимию и медицину. Так возникла новая наука —

ятрохимия (от *греч.* «ятрос» — «врач»), т. е. «врачебная», или «медицинская», химия. Правда, Парацельс и его последователи в качестве лекарственных препаратов назначали преимущественно металлы и их соединения. Лишь немногие из ятрохимиков пытались выделить целебные вещества из органических материалов. Так, сам Парацельс ввёл в медицинскую практику лауданум — сложного состава лекарственный препарат на основе опия. Фламандский ятрохимик Г. ван Минзихт действием оксида сурьмы на винный камень (осадок на стенках винных бочек — гидротартрат калия $C_4H_5O_6K$) получил рвотный камень. А немецкий ятрохимик Андреас



«Хризопея» Клеопатры. Из книги П. Э. М. Бертло «Начала алхимии». 1885 г.



Арнальдо из Вилановы.



Эликсир и настойка Парацельса. Гравюра. 1598 г.





Андреас Сигизмунд Маргграф.



Серебряная медаль, отлитая в честь Карла Шееле. 1944 г.

Либавий (около 1550—1616) сухой перегонкой янтаря получил янтарную кислоту.

Новым продуктам чаще всего присваивали названия по тому природному веществу, из которого они были впервые выделены. Так, например, в 1787 г. итальянец Луиджи Бруньятелли (1761 — 1818) окислением пробки получил пробковую кислоту, а в 1670 г. англичанин Джон Рей перегонкой муравьев — муравьиную кислоту.

В 1747 г. немецкий исследователь Андреас Маргграф обнаружил в свекловичном соке сахар и разработал способ его извлечения из свёклы и других сахарсодержащих растений. Это открытие положило начало промышленному получению сахара и вдохновило химиков на активное изучение состава соков растений. В результате целенаправленных исследований было выделено несколько растительных кислот.

Эту группу удалось значительно расширить шведскому учёному Карлу Шееле. Он обрабатывал соки известью, а затем действием серной кислоты извлекал кислоты из образовавшихся веществ. В 1784 г. он получил таким путём лимонную, в 1785 г. — яблочную, а в 1786 г. — галловую кислоту, уже

известную в то время, но выделенную им более удачным методом — из сброженного экстракта дубильных орешков. Действуя на оливковое масло оксидом свинца, Шееле получил сладковатую вязкую жидкость («сладкое начало жиров»), названную впоследствии глицерином. С помощью азотной кислоты он пытался превратить глицерин в сахар, но эта реакция дала лишь щавелевую кислоту. Кроме того, в 1780 г. исследователь открыл молочную кислоту, а за четыре года до этого обнаружил в почечных камнях мочевую кислоту.

С накоплением в XVIII в. сведений об органических соединениях стали возможными поиски общих закономерностей их внутреннего строения. На особенности их элементного состава впервые указал А. Л. Лавуазье, установивший, что эти вещества содержат углерод, водород, кислород, а некоторые — ещё азот, серу и фосфор. Однако тогда не было ещё теории, объясняющей их природу.

В 1784 г. вышла работа шведского химика Торнберна Улафа Бергмана (1735—1784) «Размышления о естественной системе ископаемых». С этого времени в науке на долгие годы распространилось убеждение, что вещества растительного и животного происхождения образуются благодаря некой «жизненной силе» (*лат.* vis vitalis), которая, будучи нематериальной по своей природе, всегда ускользает при химических исследованиях. А раз так, то переход между органическим и неорганическим царствами невозможен ни при каких условиях. Это направление научной мысли получило название «витализм».



АНИЛИН, ОН ЖЕ КИАНОЛ, ОН ЖЕ КРИСТАЛЛИН, ОН ЖЕ БЕНЗИДАМ

Бывали случаи, когда химики выделяли из разных источников один и тот же продукт, однако называли его каждый по-своему. Проходили годы, прежде чем удавалось определить, что речь идёт об одном и том же соединении. Именно это произошло, например, с анилином. Впервые он был найден в 1826 г. Отто Унферлорбеном (1806—1873) среди продуктов сухой перегонки индиго. Тогда он получил название кристаллин: его соли легко кристаллизовались. В 1834 г. Ф. Рунге, исследуя каменноугольную смолу, обнаружил неизвестное основание и дал ему наименование кианол. В 1840 г. академик Петербургской академии наук Юлий Фёдорович Фрицше (1808—1871) тоже получил новое основание действием едкого кали на индиго и назвал его анилин (от арабского названия индиго «ан-нил»). Затем русский химик Николай Николаевич Зинин (1812—1880) в 1842 г. осуществил реакцию восстановления нитробензола сульфидом аммония и получил новое вещество — бензидам. Наконец, в 1843 г. Август Вильгельм Гофман установил, что все четыре вещества — кристаллин, кианол, анилин и бензидам — идентичны, и предложил утвердить название анилин.



Даже Якоб Берцелиус, сыгравший большую роль в становлении органической химии, полагал, что органические вещества не имеют ничего общего с минеральными, поскольку образуются только в растительных и животных организмах под влиянием присущей им жизненной силы. А она сопровождает продукты жизненного процесса и после их отделения от живого тела.

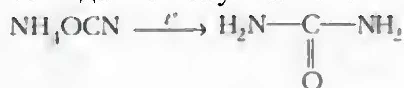
В начале XIX в. сведения о составе органических веществ расширялись с невиданной до той поры быстротой. В частности, немецкий исследователь Фридрих Вильгельм Адам Сертюннер (1783—1841) из опия (сока опийного мака) получил соединение, названное им морфием (по имени греческого бога сна Морфея), и установил, что это основание, способное образовывать соли. Так впервые было доказано существование растительных оснований, а ведь прежде полагали, что растительного происхождения могут быть только кислоты. Открытие вызвало большой интерес, и химики принялись искать другие растительные основания, названные *алкалоидами* (от *араб.* «алкали» — «щёлочь» и *греч.* «эйдос» — «вид»), т. е. щёлочеподобными. За несколько лет было выделено более десятка алкалоидов (стрихнин, бруцин, кофеин, никотин, хинин и др.).

Одним из важнейших стимулов развития органической химии стало решение проблемы использования веществ, содержащихся в каменноугольной смоле —- отходах коксования угля. В начале XIX столетия в Англии начали применять для освещения улиц светильный газ, получаемый термическим разложением каменноугольной смолы. В связи с этим её стали интенсивно исследовать. В результате удалось выделить несколько ценных веществ. Так, в 1825 г. Майкл Фарадей, изучая конденсат, образующийся в баллонах со светильным газом, получил бензол. В 1834 г. немецкий учёный Фридлиб Фердинанд Рунге открыл фенол.

На протяжении столетий излюбленным объектом изучения химиков была, как ни странно, моча. Шееле в 1785 г. отметил в ней присутствие «летучей щёлочи». Французы Антуан Фуркруа и Луи Воклен в 1799 г. назвали это соединение мочевиной, а в чистом виде её выделил Берцелиус в 1808 г. Так что, наверное, не случайно именно этому веществу суждено было сыграть решающую роль в отказе от идей витализма. В 1828 г. немецкий химик Фридрих Вёлер, пытаясь получить цианат аммония из



Фридрих Вёлер.
циановой кислоты и аммиака при упаривании реакционной смеси, неожиданно получил мочевину:



Это означало, что природные органические вещества можно получать из неорганических! После открытия Вёлера в химии постепенно стал утверждаться синтетический метод исследования — на смену анализу
природных веществ пришли попытки синтеза новых соединений in vitro *(лат.* «в пробирке»). Именно в начале XIX в. органическая химия и сформировалась как самостоятельная дисциплина: был окончательно определён объект исследований.
В короткое время усилиями многих химиков в лабораториях из неорганических исходных веществ были синтезированы органические соединения различных классов — предельные углеводороды и их галогенопроизводные, спирты, амины, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, хлорангидриды, нитрилы и др.
В 1861 г. органическая химия вступила в новую эпоху. Учёные на удивление единодушны в отношении этой даты. 19 сентября 1861 г. замечательный русский учёный Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) выступил на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в городе Шпейере. В своём докладе Бутлеров фактически заложил основы современной теоретической органической химии: дал новое определение понятия «химическое строение», сформулировал основные положения новой теории химического строения и предложил способы отображения в формулах химического строения веществ. Язык химических формул, которым пользуются сотни тысяч учёных по всему миру, был разработан талантливым русским химиком полтора века назад!
В ходе развития органической химии претерпевали изменения сами цели органического синтеза. Химики
XIX в. пытались получить в лаборатории вещества только для того, чтобы подтвердить структуру уже известных природных соединений. Так была получена глюкоза — сахар, необходимый для жизнедеятельности организмов. Этот синтез провёл выдающийся немецкий химик Эмиль Герман Фишер (1852—1919) в 1890 г.
Всем известен камфорный спирт — раствор камфоры в этиловом спирте, имеющий приятный запах и при этом обладающий дезинфицирующими свойствами. Но не многие знают, что действующее начало лекарственного препарата — камфору английский химик Уильям Перкин-младший синтезировал в 1904 г. с одной лишь целью — доказать строение этого вещества.

Интересна история хинина — алкалоида, способного противодействовать страшной болезни — малярии, которая в Средние века уносила тысячи жизней. Хинин выделяют из коры хинного дерева, произрастающего в Перу. В середине XVII в. монахи-иезуиты начали готовить водную настойку порошка, полученного из коры, как лекарство от малярии. И только в 1944 г. американские химики Роберт Берне Вудворд и Уильям Эггерс Дёринг осуществили синтез хинина, который действительно оказался весьма сложным для лабораторного получения природным соединением.
Современный органический синтез вездесущ. Результатом труда исследователей-органиков является постоянно обновляющийся и совершенствующийся арсенал полимерных материалов (искусственные волокна и ткани, краски и плёночные покрытия, пластмассы), пищевых добавок и заменителей, моющих средств и много, много другого. Ещё одной важной целью стал синтез искусственных лекарственных препаратов. Здесь требуются многолетние исследования сотен органических веществ, чтобы найти наиболее эффективное лекарство, которое и будет запущено в производство. От первых биологических испытаний до внедрения в клиническую практику проходит не менее десяти лет.

Начав с молекул не сложнее ацетона, химики сейчас в силах состязаться с самой природой: они создают в лабораториях структуры, близкие по сложности к биологическим, например холестерин или витамин B_{12}. Таким образом, желание посоревноваться с природой, получить в лаборатории сложную природную молекулу тоже можно считать одной из целей органической химии.
В сущности, процесс синтеза сложной структуры напоминает работу с детским конструктором. В распоряжении экспериментатора имеются исходные блоки (простые, доступные молекулы), есть способы их соединения с помощью «болтов» и «гаек» — химических связей, которые можно создать в правильно подобранных реакциях. Главное отличие в том, что при работе с конструктором у «строителя» всегда перед глазами чертёж, прилагаемый к коробке с деталями, и последовательное осуществление элементарных стадий — соединение частей — приводит к желаемому результату. В случае же химического синтеза органической молекулы, которая состоит из десятков и сотен атомов, нужная последовательность действий заранее, как правило, не известна. Более того, для синтеза сложной молекулы можно использовать различные наборы веществ (химики называют их просто исходными или предшественниками). При этом для разных наборов предшественников методы их соединения и способы построения конечной структуры существенно различаются.
В современных химических лабораториях уже несколько десятков лет функционируют настоящие электронные «кибер-химики» — сложные аппараты, в которые «живой», из плоти и крови, химик загружает исходные вещества, задаёт программу, и машина с величайшей скрупулёзностью и фантастической точностью смешивает реагенты при нужной температуре, добавляет растворитель, очищает, перегоняет, фильтрует, сушит продукты реакций, идущих иногда в несколько десятков стадий. Именно так синтезируются, например, не очень сложные белки (большие, «серьёзные» белковые молекулы пока не удаётся синтезировать, но это действительно только «дело техники»). И всё же, несмотря на бесконечно расширяющиеся возможности техники и электроники, фантазия химика-органика, «человека в халате», — пока что совершенно незаменимый двигатель замечательной отрасли человеческого знания органической химии.

ПОЧЕМУ ИХ ТАК МНОГО?

ПУТЬ К РАЗГАДКЕ — ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ

В конце XX в. учёным известно несколько сотен тысяч неорганических веществ, но если речь заходит об органических соединениях, счёт идёт уже на миллионы. В чём причина такого многообразия? Для ответа на этот вопрос понадобились долгие годы упорных исследований.
Начало теории строения органических веществ было положено в конце XVIII в. А. Л. Лавуазье: он определил в качестве основных элементов органических соединений углерод, водород и кислород наряду с азотом, серой и фосфором. Ему, вместе с Луи Гитоном де Морво (1737—1816), принадлежит и первая попытка упорядочить разрозненные представления о

строении органических веществ — введение понятия «радикал». Созданная на основе экспериментальных фактов теория радикалов стала существенным шагом вперёд в понимании строения органических соединений.

323



Александр Михайлович Бутлеров.

Но подлинное развитие эта теория получила в 30-х гг. XIX в., после открытия Юстусом Либихом (1803— 1873) и Фридрихом Вёлером радикала бензоила. В 1837 г. в статье «О современном состоянии органической химии» Юстус Либих и Жан Батист Дюма определили органическую химию как химию сложных радикалов. «Органическая химия, — заявили Дюма и Либих,— имеет свои собственные элементы, которые играют роль то хлора или кислорода в минеральной химии, то роль металлов. Циан, амид, бензоил, радикалы аммиака, жиров, спирта и его производных образуют истинные элементы органической природы». Строение самих радикалов в те годы было неизвестно. Многочисленные эксперименты лишь подтверждали принцип их неизменности при химических реакциях.

Затем на смену теории сложных радикалов пришла теория химических типов, созданная Шарлем Фредериком Жераром (1816—1856). Все органические соединения в ней сводились к четырём основным типам (воды, водорода, хлороводорода и аммиака). Однако вплоть до 60-х гг. XIX в. никто даже не ставил перед собой задачу выяснить, как же атомы связаны между собой в молекуле. Первым понял важность определения строения соединений А. М. Бутлеров. Он ввёл термин «структура» для обозначения взаимной связи между атомами и утверждал, что структура вместе с составом определяет физические и химические свойства соединений. Свои взгляды учёный впервые представил на суд коллег в знаменитом докладе «О химическом строении веществ» на съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере в 1861 г.

Согласно *теории химического строения* Бутлерова (в современном изложении), атомы в органических молекулах связаны друг с другом в определённом порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических соединениях четырёхвалентен. Физические и химические свойства

органических соединении определяются не только составом их молекул, но также электронным и пространственным строением. Атомы и их группы в молекулах оказывают взаимное влияние друг на друга.

ОТ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ — К ХИМИЧЕСКОМУ СТРОЕНИЮ

Электронная оболочка невозбуждённого атома углерода имеет строение $1s^22s^22p^2$. Вступая в химическую реакцию, атом углерода, поглощая небольшую энергию, приобретает конфигурацию $1s^22s^12p^3$. Теперь он в состоянии образовывать химические связи за счёт одной 2*s*- и трёх 2*p*-орбиталей. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что характеристики связей в молекуле метана

будут отличаться друг от друга. Между тем в ней все четыре связи С—Н равноценны, имеют тетраэдрическую ориентацию в пространстве и одинаковы по длине и энергии.

Для объяснения этого факта американский учёный Лайнус Полинг (1901 — 1994) выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Если у атома, вступающего в химическую связь, имеются неспаренные электроны на разных орбиталях, (*s*-,*p*-, *d*- или *f*-), то в процессе формирования химической связи происходит *гибридизация* (смешение) орбиталей, т. е. из разнотипных атомных орбиталей образуется набор одинаковых. Гибридные орбитали из одного набора эквивалентны: их нельзя отличить друг от друга по форме или по энергии, у них не совпадает только ориентация в пространстве.

Атом углерода при образовании химических связей обладает способностью проявлять не одну, а целых три разновидности гибридизации орбиталей.

В случае sp^3-*гибридизации* образуется набор из четырёх гибридных орбиталей с тетраэдрическим расположением в пространстве. С их помощью формируются простые кова-

лентные связи, в которых участвуют два электрона, например связь углерод-водород или углерод-углерод в молекуле этана (см. статью «Дети „чёрного золота"»).

При sp^2-*гибридизации* образуется набор из трёх гибридных орбиталей, находящихся в одной плоскости, а одна *р*-орбиталь остаётся негибридизованной, располагаясь перпендикулярно к этой плоскости. Комбинация одной гибридной и одной негибридизованной орбитали даёт двойную кратную связь. Примером может служить связь С=С в этилене, в формировании которой участвуют четыре электрона.

Наконец, в случае *sp-гибридизации* возникает набор из двух гибридных орбиталей, имеющих линейную ориентацию. В образовании тройной кратной связи С≡С участвует одна гибридная и две негибридизованные орбитали каждого атома углерода. Это шестиэлектронная связь. Очень важно, что атомы углерода способны образовывать двойные и тройные связи не только друг с другом, но и с атомами некоторых других элементов. Например, двойная связь углерод-кислород присутствует в молекулах многих органических соединений, например альдегидов и кислот. Тройная связь C≡N имеется в нитрилах.

В структурных формулах одинарную, двойную и тройную связь изображают одной, двумя и тремя чёрточками (валентными штрихами) между атомами соответственно (см. формулы на полях).

УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА

Атомы углерода могут соединяться в цепочки практически любой длины. В природе существуют органические вещества, молекулы которых содержат длинные углеродные цепи, например основу пчелиного воска составляет сложный эфир мирицилпальмитат $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$. Синтетические же полимеры — это углеродные цепи состоящие из сотен тысяч атомов.

К тому же углеродный каркас достаточно прочен: энергия связи С—С сопоставима с энергией связи С—О.

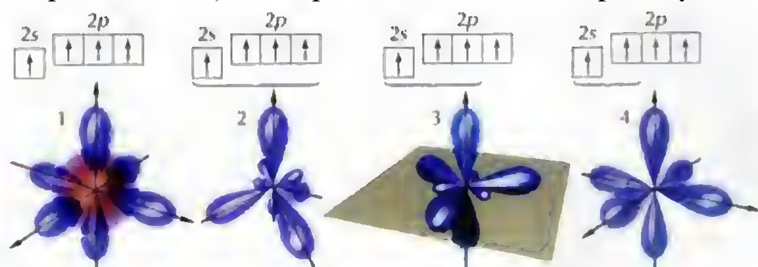
По этой причине углеродные соединения часто оказываются устойчивыми как к нагреванию, так и к действию иных разрушающих факторов — освещению, агрессивным химическим средам.

И наконец, углеродный каркас подвижен, нежёсток: цепи углеродных атомов, соединённых простыми одинарными связями, могут изгибаться, сворачиваться и другими способами изменять свою форму.

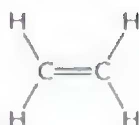
Одна из причин многообразия органических веществ — явление *изомерии*. Существуют органические соединения, которые имеют одинаковый элементный состав, но отличаются друг от друга по свойствам — как физическим (агрегатное состояние, температура кипения, плавления), так и химическим. Например, формуле C_2H_6O соответствуют два разных вещества — жидкий при нормальных условиях этиловый спирт и газообразный диметиловый эфир.

Разные вещества, имеющие одинаковый элементный состав, но различающиеся строением молекул, называют *изомерами.*

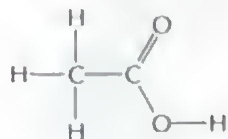
Явление изомерии было открыто в 1824 г. Юстусом Либихом и Фридрихом Вёлером. Проводя независимо друг от друга исследования, они обнаружили, что существуют два вещества одинакового состава, но с разными свойствами — циановая кислота H—O—C≡N и так называемая гремучая (фульминовая) кислота H—C≡N—O. Термин «изомер» (от *греч.* «изос» — «равный» и «мерос» — «мера», «часть») был предложен Якобом Берцелиусом позднее, в 1830 г.



Орбитали возбуждённого атома углерода:
1 — негибридизованные;
2 — sp^3-гибридизация;
3 — sp^2-гибридизация;
4 — sp-гибридизация.



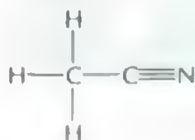
Этилен



Уксусная кислота.



Ацетилен.



Ацетонитрил.



Углеродная цепь обладает большой гибкостью, оставаясь при этом очень прочной.

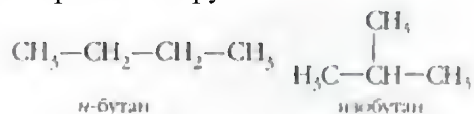


Якоб Хендрик Вант-Гофф.

Изомеры делят на два больших класса — *структурные* и *пространственные.*

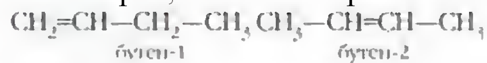
Структурными называются изомеры, отличающиеся строением молекулы (порядком соединения атомов в молекуле). Органические молекулы проявляют три вида структурной изомерии.

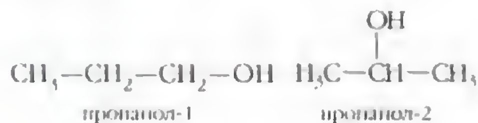
1. Изомерия углеродного скелета. Её существование для насыщенных углеводородов — алканов впервые обнаружил в 1866 г. А. М. Бутлеров, получив изобутан (метилпропан):



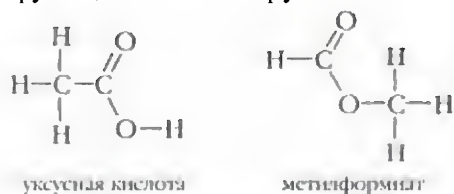
Число изомеров быстро возрастает с увеличением количества атомов углерода в молекуле.

2. Изомерия, связанная с различным положением заместителя или кратной связи в молекуле:





3. Межклассовая изомерия. В этом случае изомерами являются вещества, содержащие разные функциональные группы и не относящиеся к одному классу органических соединений:



Что касается пространственной изомерии, то ещё в первой половине XIX в. было известно о существовании нескольких веществ с одной и той же молекулярной формулой, различающихся лишь по некоторым физическим признакам. В 1832 г. Берцелиус отметил подобный случай изомерии для виноградной и виннокаменной кислот. Однако объяснить это явление различием в строении молекулярного скелета не удалось, поскольку химическое поведение веществ было одинаковым. Проблема значительно усложнилась, когда в 1848 г. французский учёный Луи Пастер открыл левовращающую винную и мезовинную кислоты. После почти десятилетних исследований Пастер пришёл к выводу, что причиной этого явления может быть существование молекулярной асимметрии (его работы по данному вопросу напечатаны под общим заглавием «Молекулярная диссимметрия»). Теория асимметрического атома углерода была детально разработана в 1874 г. Якобом Вант-Гоффом и изложена им в книге «Химия в пространстве». Основу стереохимии Вант-Гоффа составляет учение о тетраэдрическом строении молекулы метана.

Молекулы, которые являются зеркальными изображениями друг друга и поэтому не совместимы при поворотах в пространстве, как правая и левая перчатки, называют *оптическими изомерами.* Существуют такие элементы структуры, которые могут сделать молекулу асимметричной и неидентичной её зеркальному изображению. Чаще всего встречается наиболее важный из них — асимметрический атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями. Простейшим примером может служить молекула молочной (2-гидроксипропановой) кислоты: $CH_3CH(OH)COOH$.

Многие соединения не содержат асимметрических атомов углерода, но обнаруживают тем не менее явление оптической изомерии. Условия для изомерии такого типа возникают в случае, когда вращение фрагментов молекулы относительно друг друга затруднено. Например, молекула аллена



Оптические изомеры молочной кислоты.

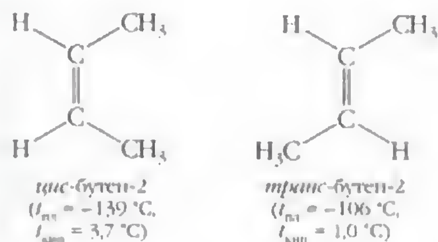
*Буквой «*н*» обозначают молекулу линейного строения.

** В качестве заместителя рассматривается любой атом или группа атомов, замещающих водород.



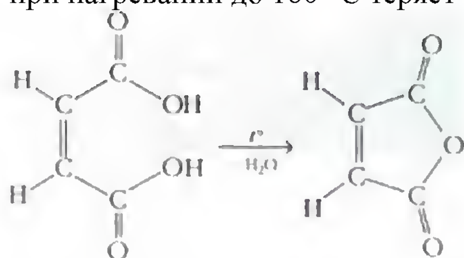
Так называемые затруднённые конформеры могут проявлять оптическую активность.

$CH_2=C=CH_2$ из-за двойных связей углеродного атома является жёсткой, её концевые группы CH_2 лежат в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Поэтому все замещённые аллены типа XYC=C=CXY (где X и Y — различные заместители) асимметричны и могут существовать в виде двух несовместимых оптических изомеров. У алкенов и других соединений с двойными связями существует пространственная изомерия, возникшая из-за отсутствия свободного вращения вокруг двойной связи; её называют геометрической, или *цис-транс*-изомерией (*лат.* cis — «с той же стороны» и trans — «с противоположной стороны»). Она появляется тогда, когда каждый из sp^2-гибридных углеродных атомов связан с двумя разными заместителями. Простейший пример — бутен-2:



цис-бутен-2 ($t_{пл}$ = −139 °C, $t_{кип}$ = 3,7 °C)   *транс*-бутен-2 ($t_{пл}$ = −106 °C, $t_{кип}$ = 1,0 °C)

Первые случаи геометрической изомерии были отмечены немецким химиком Йоханнесом Вислиценусом (1835—1902) в 70-х гг. XIX в. на примерах фумаровой и малеиновой кислот. Применив теорию Вант-Гоффа, он приписал этим кислотам правильные пространственные формулы, что помогло объяснить различия в их химических свойствах. Несмотря на то что обе кислоты представляют собой геометрические изомеры одной и той же бутендиовой кислоты, они могут по-разному проявлять себя в химических реакциях. *Цис*-изомер, или малеиновая кислота $t_{пл}$=139 °C), при нагревании до 160 °C теряет воду и превращается в циклический ангидрид малеиновой кислоты:



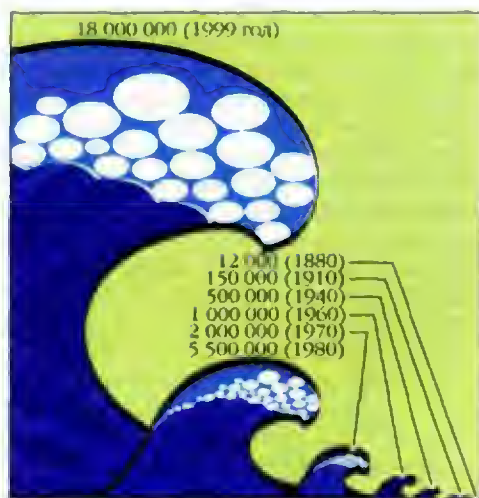
Транс-изомер, или фумаровая кислота *(*$t_{пл}$=288 °C), не может непосредственно перейти в малеиновый ангидрид: при нагревании до 300 °C он возгоняется и превращается в смесь малеиновой кислоты и небольшого количества малеинового ангидрида.

Существование явления изомерии делает разнообразие органических молекул прямо-таки устрашающим. Если для простейших молекул, содержащих несколько углеродных атомов, количество изомеров исчисляется десятками, то можно представить, каковы возможности в этом плане у сложных молекул природных соединений. Так, если в молекуле белка имеется 100 различных асимметрических центров (это вполне обычное и даже не слишком большое число), то должно существовать 10^{43} возможных оптических изомеров.

ИМЕНА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Стремительность, с которой растёт число соединений, известных химикам, поражает воображение. За последние 120 лет список органических

веществ увеличился в 1500 раз. Поистине, имя им — легион! Как же не утонуть в океане структур и названий? Единственное, что может тут



Рост числа органических соединений, известных ученым, потрясает воображение.



Жан Батист Дюма.

помочь, — система *классификации* всех известных органических соединений.

Попытки ввести такую классификацию предпринимались учёными с тех самых пор, когда органическая химия ещё только начинала формироваться в самостоятельную дисциплину. В 1839 г. французский химик Жан Батист Дюма (1800—1884) предложил теорию типов. К одному *химическому типу* исследователь относил вещества, которые характеризуются одинаковыми основными реакциями и имеют сходное строение: спирта, кислоты, альдегида, ацетата, эфира и т. д. Идеи Дюма были развиты в трудах его соотечественника Шарля Фредерика Жерара. В статье «Об ангидридах органических кислот» (1852 г.) Жерар высказал предположение, что все органические соединения можно свести к четырём основным типам: водорода, хлороводорода, воды и аммиака. Путём замены в них атома водорода на определённую группу атомов можно получить любое вещество. Разумеется, о строении этих замещающих групп и всей молекулы в целом химики того времени не знали.

К типам водорода и хлороводорода Жерар причислил соответственно углеводороды и их галогенпроизводные вместе с нитрилами.

К типу воды, самому многочисленному и хорошо изученному, он отнёс спирты, кислоты, простые и сложные эфиры, ангидриды кислот, альдегиды.

К типу аммиака, по мнению Жерара, должны принадлежать амины, амиды, имиды и т. д.

Нельзя не признать, что в этой системе было рациональное зерно. Ещё в 1842 г. Якоб Шиль высказал идею, что спирты образуют ряд, в котором каждое соединение отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов. Позже Жан Дюма выявил подобный ряд и у жирных кислот. Однако сведений о структуре органических соединений тогда ещё не было, да и не для всех известных в то время веществ удалось установить точные молекулярные формулы.

Со второй половины XIX в. органическая химия начала бурно развиваться не только как экспериментальная, но и как теоретическая дисциплина, Число известных химикам соединений росло, и рамки теории типов становились тесны. В 1861 г. Александр Михайлович Бутлеров ввёл в науку представление о *химическом строении* как о порядке связей атомов в молекуле. Теория Бутлерова дала начало современной классификации органических веществ.

Основой этой классификации служит *структура углеродного скелета.* Соединение относится к определённому классу в зависимости от того, какой у него углеродный скелет: раз-

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ ЖЕРАРА

H H водород	CH_3 H метан	CH_3 C_2H_5 пропан		H Cl хлороводород	CH_3 Cl хлорметан	C_2H_5 CN ацетонитрил
H O H вода	CH_3 O H метиловый спирт	C_2H_3O O H уксусная кислота	C_2H_5 O C_2H_5 этиловый эфир	C_2H_3O O C_2H_5 этилацетат	C_2H_3 O H уксусный альдегид	C_2H_3O O C_2H_3O уксусный ангидрид
H HN H аммиак	CH_3 HN H метиламин	C_2H_3O HN H ацетамид	C_2H_3O HN C_2H_3O диацетимид			



Основные типы органических соединений.

ветвлённый или линейный, содержит атомы иных элементов или состоит исключительно из атомов углерода, замкнут в цикл или вытянут в цепочку.

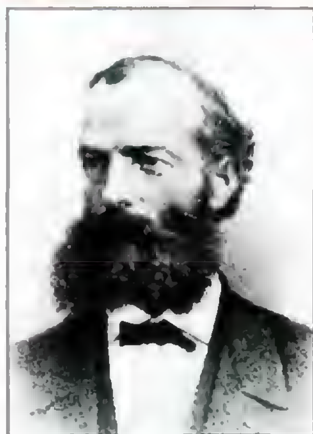
Отобразить в подобном виде «фамильное древо» органических веществ стало возможным уже во второй половине XIX в. после работ в области строения ароматических соединений немецких химиков Фридриха Августа Кекуле и Адольфа Байера (1835-1917).

Другой принцип классификации органических веществ опирается на понятие гомологического ряда и функциональной группы. Существуют органические соединения, сходные по свойствам и отличающиеся друг от друга по составу на группу CH_2 — так называемую *гомологическую разность.*

Ряды подобных соединений называют *гомологическими,* а члены их — *гомологами.* Так, углеводороды этилен C_2H_4, пропен C_3H_6, бутен C_4H_8 и т. д. образуют гомологический ряд, причём состав всех его членов можно выразить общей формулой C_nH_{2n}. Члены большинства гомологических рядов содержат характерные *функциональные группы* — атом или группу атомов, которые определяют общие химические свойства гомологов. Например, метиловый и этиловый спирты — члены гомологического ряда спиртов, для которых характерно присутствие в молекуле гидроксильной группы.

Вооружившись формулой «C_1 — метан, C_2 — этан, C_3 — пропан, C_4 — бутан...» и списком основных функциональных групп, казалось бы, с лёгкостью можно классифицировать любое соединение и дать ему название. Однако здесь исследователей подстерегают новые проблемы. А как быть, если в молекуле присутствуют сразу несколько групп или углеродный





Август Кекуле.



скелет разветвлён? К тому же, большинству органических молекул можно приписать сразу несколько вполне «правильных» названий. Чтобы справиться с подобными затруднительными ситуациями, и разрабатывается номенклатура органических соединений.

Химическая номенклатура — это свод правил, по которым строится название соединения. Важнейший её принцип — однозначность, т. е. данной структуре должно соответствовать единственное название, и наоборот. Огромное число органических соединений, сложность и разнообразие их строения обусловливают и сложность номенклатуры в этой области химии. Достаточно сказать, что

правила Международного союза теоретической и прикладной химии -ИЮПАК (см. дополнительный очерк «ИЮПАК») для органических соединений, изданные в 1979 г., заняли свыше 550 страниц.

Издавна названия органическим соединениям давали по их природному источнику — растительному или животному сырью, из которого выделено вещество. Именно таково происхождение многих прижившихся в химии тривиальных (несистематических) названий. Примерами могут служить некоторые органические кислоты (см. таблицу).

Подобные названия появились гораздо раньше, чем была определена структура вещества. Когда химики научились синтезировать разнообразные соединения, а не только выделять готовые из природных продуктов, актуальной стала проблема наименований. Учёные поняли, что необходимы какие-то единые правила. Характерной чертой новых систем номенклатуры стало то, что название приписывалось уже не *веществу,* а *структуре.* Тем не менее и теперь соединениям нередко дают общепризнанные тривиальные названия, которые чаще всего отражают особенности молекулярной структуры соединения. Примерами могут служить адамантан

Формула	Русское тривиальное название	Английское название	Природный источник	Систематическое название
HCOOH	Муравьиная (соли — формиаты)	Formic acid	Едкие выделения муравьёв (*лат.* formica — «муравей»)	Метановая
CH_3—COOH	Уксусная (соли — ацетаты)	Acetic acid	Винный уксус (*лат.* acetum — «уксус»)	Этановая
CH_3—CH_2—COOH	Пропионовая (соли — пропионаты)	Propionic acid	Животные жиры (*греч.* «протос пион» — «первый жир»)	Пропановая
CH_3—CH_2—CH_2—COOH	Масляная (соли — бутираты)	Butyric acid	Прогорклое коровье масло (*греч.* «бутирон» — «масло»)	Бутановая
CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH	Валериановая (соли — валераты)	Valeric acid	Корень растения валерианы	Пентановая
HOOC—COOH	Щавелевая (соли — оксалаты)	Oxalis acid	Листья щавеля	Этандиовая
CH_3—CH(OH)—COOH	Молочная (соли — лактаты)	Lactic acid	Кислое молоко (*лат.* lac [lactis] — «молоко»)	2-гидрокси-пропановая

* Номенклатура (от *лат.* nomino — «называю») — это перечень, совокупность названий. А терминология (от *лат.* termino — «ограничиваю», «определяю») — совокупность понятий, определений.

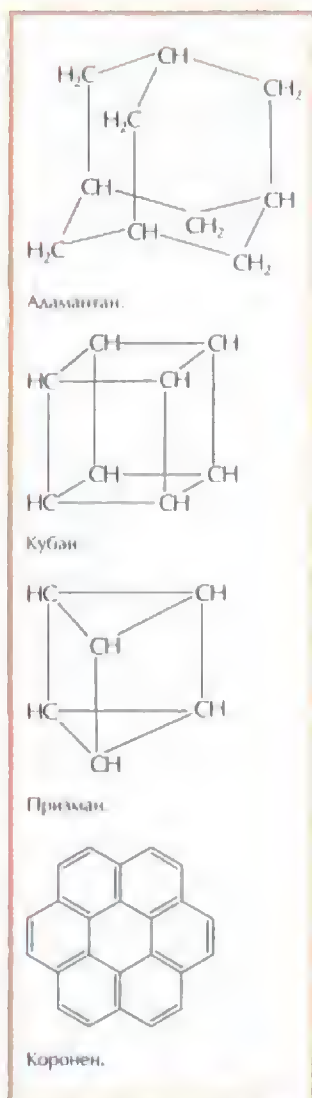
(от *греч.* «адамас» [«адамантос»] — «алмаз») — его структура напоминает кристаллическую решётку этого драгоценного камня; коронен, кубан и призман.

Главенствовавшая в середине XIX в. обобщённая теория типов Жерара дала начало рациональной (радикально-функциональной) системе номенклатуры. Любое вещество рассматривалось как производное простейшего прототипа, полученное путём замены атомов водорода на некоторые радикалы. Поэтому за основу названия какого-либо соединения бралось название (часто тривиальное) исходного простейшего вещества, перед ним в качестве префиксов указывались

усложняющие радикалы. Примерами могут служить «фенилуксусная кислота», «тетраметилметан», «ацетилацетон». Эта система номенклатуры оказалась весьма живучей, и подобные названия очень часто употребляются химиками как в лабораторной практике, так и на страницах химических журналов. Однако со временем выяснилось, что давать имена новым, всё более сложным структурам, пользуясь рациональной номенклатурой, становится затруднительно, да и сам вопрос о типе соединения неоднозначен. Это стимулировало дальнейшие поиски.
Новая, более удобная и всеобъемлющая система названий органических соединений была принята на Международном конгрессе химиков в 1892 г. в Женеве. На её основных принципах базируются современные международные правила номенклатуры, разрабатываемые и рекомендуемые ИЮПАК.
В заместительной номенклатуре ИЮПАК наименование органического соединения определяется названиями главной цепи (корень слова), а также заместителей и функциональных групп (используемых в качестве префиксов или суффиксов). Следовательно, необходимо выбрать главную цепь и пронумеровать в ней атомы углерода. В качестве заместителя рассматривается любой атом или группа атомов, замещающих водород. Функциональной группой считается атом



или группа атомов неуглеводородного характера, которые определяют принадлежность соединения к тому или иному классу. Если групп несколько, то выделяют старшую. В таблице на странице 334 перечислены основные функциональные группы в порядке убывания старшинства и приведены префиксы и суффиксы для их обозначения.
Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того её конца, где расположена старшая группа. Если функциональной группы нет или нумерацию можно произвести несколькими способами, выбирают тот вариант, при котором кратная связь получит наименьший номер.
В карбоциклических соединениях нумерацию начинают от атома углерода, при котором расположена старшая группа, и нумеруют цикл так, чтобы у заместителей были наименьшие номера.
После того как атомы углерода в главной цепи пронумерованы, можно приступать к определению названия. Основу его составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и у главной цепи *(мет-, эт-, проп-, бут-, пент-, гекс-, гепт-, окт-, нон-, дек-* и т. д.). К корню присоединяется суффикс, характеризующий степень насыщенности: *-ан,* если в молекуле нет кратных связей, *-ен* при наличии двойных связей или *-ин* для тройных

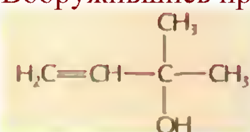

Адамантан.
Кубан.
Призман.
Коронен.


Шарль Жерар.

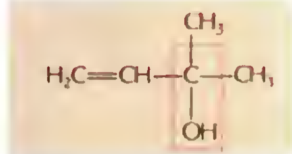
331

ЧТО В ИМЕНИ ТЕБЕ МОЁМ?

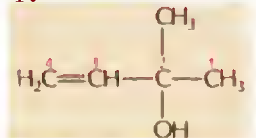
Вооружившись правилами, попробуем дать имя вот такому веществу:



Определим сначала название этого соединения по рациональной номенклатуре. Поскольку вещество относится к классу спиртов, за основу (ядро) возьмём старинное наименование простейшего (метилового) спирта — карбинол.
Если рассматривать соединение с такой точки зрения, то получается, что в молекуле карбинола три водородных атома метильной группы замешены, соответственно, двумя метильными и одной винильной группой. Поэтому название соединения будет звучать так: винилдиметилкарбинол.



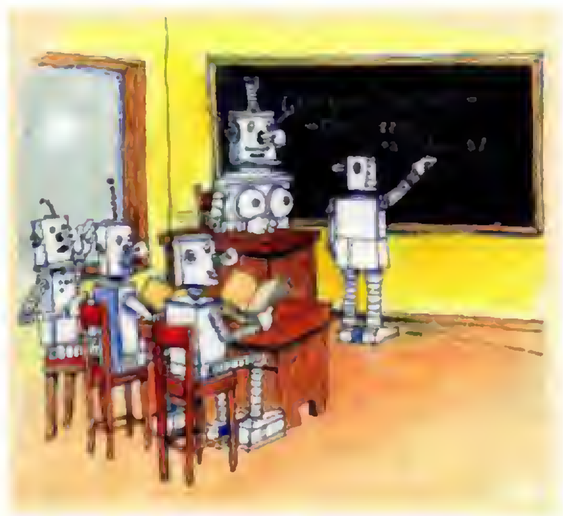
Теперь дадим соединению имя по номенклатуре ИЮПАК. В соответствии с правилами выбираем самую длинную углеродную цепь и нумеруем её атомы так, чтобы цифра перед названием функциональной группы (в данном случае —OH) была как можно меньше:



Главная цепь состоит из четырёх атомов углерода, значит, корень названия — *бут-*. Есть двойная связь при третьем углеродном атоме, поэтому добавляется суффикс *-ен-3:* бутен-3.
Единственная функциональная группа здесь — гидроксильная, следовательно, соединение относится к классу спиртов, и мы должны использовать суффикс *-ол.* А так как гидроксильная группа занимает положение у второго атома углерода, то после этого суффикса надо писать*-2*.
В молекуле вещества есть единственный заместитель — метильная группа, также стоящая в положении у второго атома углерода, поэтому мы воспользуемся префиксом *2-метил-*. Полное название соединения будет выглядеть так: 2-метилбутен-3-ол-2.

ИМЕНА ДАЁТ КОМПЬЮТЕР

Развитие информационных технологий в наше время позволяет решать с помощью компьютеров проблемы, прежде казавшиеся непреодолимыми.
Одним из главных, если так можно выразиться, потребителей номенклатуры органических веществ являются химические реферативные журналы (например, отечественный «Химия» или американский «Chemical Abstracts»). Будучи «законодателями мод» в этой области, они подчас создают собственные системы номенклатуры, разрабатывают системы шифрования соединений.
Трудами CAS (Chemical Abstracts Service — специальная служба при журнале «Chemical Abstracts») каждому химическому соединению присвоен индивидуальный номер (так называемый CAS RN — регистрационный номер CAS). Это три группы цифр, разделённых, например, дефисами. Номер присваивается каждому новому веществу, причём он даётся произвольно и не несёт никакой информации ни о структуре, ни о классовой принадлежности — подчас два стереоизомера получают совершенно разные номера. Такое кодирование стало возможным благодаря компьютерам, способным хранить в памяти таблицы соответствия названия и номера для миллионов известных на данный момент соединений.
Преимущества подобной системы очевидны, ведь названия многих сложных органических соединений (особенно природных) так длинны, что занимают несколько строчек; давать же новому соединению тривиальное название абсурдно. Для исследователя очень удобно знать CAS RN интересующего его вещества, поскольку сейчас регистрационные номера приводятся и в научных статьях, и в каталогах продаваемых химикатов, и в фармакопеях (государственных реестрах лекарственных средств) разных стран. Зная RN, легко искать литературу по тому или иному соединению в библиографических базах данных.



332

ИЮПАК

Химики ещё в XIX в. остро ощущали необходимость в международном согласовании терминологии, номенклатуры и общеупотребительных величин. В теоретических спорах о строении органических веществ, а также о терминологии разные научные школы придерживались подчас противоположных точек зрения. Даже формулы простейших соединений писали неодинаково. Например, для изображения молекулы воды существовало четыре формулы, а для уксусной кислоты — девятнадцать!

Решению этих проблем в немалой степени способствовал Международный химический конгресс, который состоялся в 1860 г. в Карлсруэ. На нём были приняты определения понятий «атом», «молекула», «эквивалент», исправлены значения атомных весов. Подобные конгрессы проходили и позже, например в 1892 г. в Швейцарии, где были сформулированы основные принципы Женевской системы номенклатуры веществ.

В XX в. в связи со стремительным развитием химии возникла потребность проводить работу по согласованию и стандартизации систематически. В 1911 г. была создана Международная ассоциация химических обществ, одной из основных задач которой стало дальнейшее совершенствование номенклатуры. Первая мировая война прервала деятельность организации. Но уже в 1919 г. был образован ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии (*англ.* International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC). Членами этой неправительственной организации являются научные учреждения (академии наук, химические общества) более 40 стран, в том числе и нашей.

ИЮПАК объединяет также около 170 промышленных фирм — производителей химикатов и химического оборудования. В составе Союза — 7 отделений, занимающихся проблемами отдельных отраслей химии, и 7 постоянных комитетов — всего свыше 80 подразделений, в которых занято около 1000 специалистов из разных государств.

Основная задача ИЮПАК — координация исследований, требующих международного согласования и стандартизации. Ведь есть величины и понятия, которыми оперируют химики повсюду в мире, и очень важно договориться, какие термины применять для обозначения тех или иных понятий, какими единицами измерения пользоваться и каковы их эталонные значения. Вот ИЮПАК и разрабатывает общие принципы и правила номенклатуры веществ разных классов, терминологии, символики и единиц измерения.

Большое значение придаётся согласованию терминов и правил номенклатуры при переводе с одного языка на другой. Действительно, при очень удобном алфавитном порядке перечисления заместителей в молекуле часто



Марка, выпущенная в честь ИЮПАК. 1965 г.

возникают трудности, поскольку в разных языках порядок будет неодинаковым. Например, в английском *ethyl-* должен стоять раньше, чем *methyl-*, а в русском — наоборот.

Но это лишь одна из проблем, требующих решения. ИЮПАК также собирает и публикует точные численные данные (например, таблицы атомных масс элементов), занимается вопросами химического образования, выпускает справочники, рекомендации, издаёт научные журналы (в частности, «Pure and Applied Chemistry» — «Теоретическая и прикладная химия»).





связей. Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается их количество *(-диен, -триин* и т. д.), а после суффикса арабскими цифрами указывается положение кратной связи (пентадиен-1,4). Далее

в суффикс выносится название самой старшей группы с указанием её положения арабской цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок Причём они перечисляются не по старшинству, а в алфавитном

ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЕ

Группа	«Префикс»	«Суффикс»
$—COOH$	—	-ов(ая кислота)
$—CHO$	оксо-	-аль
$>C=O$	оксо-	-он
$—OH$	гидрокси-	-ол
$—NH_2$ ($>NH$, $>N—$)	амино-	-амин
$—NO_2$	нитро-	—
$—F$, $—Cl$, $—Br$, $—I$	фтор-, хлор-, бром-, иод-	—

порядке. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 2-гидрокси-3-метил-. Если в молекуле есть несколько одинаковых заместителей, то перед названием со-ответствующей группы префиксом *(ди-, три-, тетра-, пента-* и т. д.) указывается их количество, например: 1,2-дихлор-, 3,3-Диметил-.

Углеводородные радикалы имеют названия *метил-, этил-, пропил-, бутил-, пентил-* и т. д.

Номенклатурные правила ИЮПАК допускают использование некоторых общеупотребительных тривиальных названий соединений и радикалов, например: вещества — толуол, стирол, фенол, ацетилен; радикалы -- винил-, амил-, изопропил-.
И тем не менее систематическая химическая номенклатура не закреплена навечно — изменения и усовершенствования в ней происходят постоянно. Это неизбежно, поскольку число и сложность исследуемых веществ из года в год возрастает и объектами изучения становятся всё новые классы соединений.

КАК РИСУЮТ ОРГАНИЧЕСКУЮ МОЛЕКУЛУ



Среди многочисленных разделов химического знания органическая химия больше всех нуждается в символическом языке для обозначения объектов изучения. Химическая формула любого вещества — это его молекулярное «удостоверение личности», в котором отражены основные черты внешнего облика, внутреннего устройства и характера.

На протяжении 200-летней истории развития органической химии учёные, как начинающие художники, учились искусству воссоздания «портретов» молекул — совершенствовали их химические формулы. Самые первые из них появились уже на заре становления науки о соединениях углерода — в начале XIX в. Их предложил шведский химик Якоб Берцелиус — основоположник органической химии и создатель метода элементного анализа вещества. Поскольку такие формулы составлялись исходя из соотношения элементов в соединении, т. е. выводились из данных элементного анализа, их сразу назвали эмпирическими (от *греч.* «эмпириа» — «опыт»), или брутто-формулами *(ит.* brutto — «грубый»). При записи использовались символы элементов и индексы, обозначающие количество тех или иных атомов в молекуле. Правда, первые эмпирические формулы немного отличались от современных — индексы было принято писать вверху, после химического символа:

CH^4, CH^2O^2, C^2H^6O, C^3H^8N. Теперь они выглядят так: CH_4, CH_2O_2, G_2H_6O, C_3H_8N.

Однако эмпирические формулы указывают только на число атомов различных элементов в молекуле и не дают никакой информации о её строении.

Очень скоро выяснилось, что совершенно разные по физическим и химическим свойствам вещества имеют одинаковые эмпирические формулы. В 1824 г. ученики Берцелиуса



Фридрих Вёлер и Юстус Либих, исследуя состав и свойства цианата и фульмината серебра ($AgNCO$, $AgCNO$), открыли явление изомерии. Оказалось, что существуют вещества, которые имеют одну и ту же эмпирическую формулу, т. е. одинаковы по составу, но обладают разными свойствами.

Вслед за открытием Вёлером и Либихом неорганических изомеров французский химик Жан Дюма в 1831 г. обнаружил изомеры среди органических веществ и распространил представление об изомерии на органическую химию. Совместные исследования Либиха и Дюма в 30-х гг. XIX в. привели к созданию первой теории строения органических веществ — теории сложных радикалов. Она дала химикам новые, более подробные полуэмпирические формулы, в которых молекулы веществ представлялись как комбинации радикалов — различных атомов и атомных групп:

CH_3Cl, C_2H_5OH, $(CH_3)_2O$, $C_3H_7NH_2$,

C_6H_5OH, CH_3CHO, CH_3COOH.

И всё же, несмотря на прогресс в области изучения строения органических молекул, на составление более точных набросков их молекулярных «портретов», внутреннее устройство радикалов и групп атомов по-прежнему было неясным. Невидимая молекула вещества оставалась таинственной «вещью в себе».

Дело в том, что в первой половине XIX в. отсутствовало чёткое понятие о валентности атомов и никто из учёных не мог толком объяснить, каким образом они соединяются в молекулы.

Научные изыскания в этом направлении продолжались, и в 1861 г. появилась теория химического строения, предложенная Александром Михайловичем Бутлеровым. Русский химик ввёл понятие строения органической молекулы как порядка связей между её атомами с учётом их валентностей.

Теория Бутлерова стала настоящей путеводной звездой в «дремучем лесу» органических соединений, а химики получили мощное орудие научного предсказания свойств органических веществ — графические формулы.

Первые такие формулы были очень подробными и громоздкими. В них с помощью валентных штрихов указывались все связи между атомами молекулы. Развёрнутые графические изображения до сих пор используют в учебниках для начинающих химиков.

Очень скоро графические формулы превратились в более удобные — сокращённые, в которых валентными штрихами указывались только связи внутри углеводородного каркаса молекулы и его связи с функциональными группами:



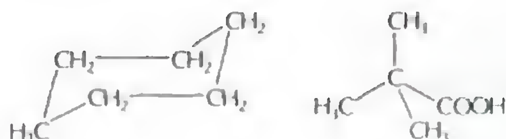
$CH_3—CH_2—OH$ $CH_3—O—CH_3$

При этом, с учётом четырёхвалентности углерода, каждому его атому приписывалось столько одновалентных атомов водорода, сколько необходимо для полного насыщения всех валентностей.

Главным недостатком таких формул было плоскостное изображение органических молекул, среди которых лишь некоторые линейные и циклические действительно были плоскими (ацетилен, ароматические циклы).

В 1874 г. Якоб Вант-Гофф сформулировал основные положения теории пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений, что позволило учёным составлять трёхмерные графические формулы.

Для многих органических веществ природного происхождения, имеющих сложно устроенные молекулы, и эти графические изображения оказались слишком громоздкими. Их пришлось заменить краткими записями графических формул, где углеродный каркас молекулы обозначается



Развёрнутые графические формулы.

ЗВЕРИНЕЦ В КОЛБЕ

Химики-органики нередко обнаруживают, что структурные формулы новых соединений, полученных путём синтеза, весьма похожи на что-то, совсем не связанное с химией. Не надо обладать богатым воображением, чтобы в структурных формулах замещённых циклических кетонов 1, 2 и 3 разглядеть барашков и лягушку. А химик А. Е. Ф. Уэстман из ка-



надской провинции Онтарио, рассмотрев структурные формулы соединений, помещённых в одном из химических журналов (формулы 4 и 5), отправил редактору письмо. Он предложил подписать под этими формулами вместо скучных химических названий шуточную фразу: «Но злодей ещё гоняется за ней». Однако известно немало химических соединений, которые получили вполне официальные и вместе с тем экзотические названия.

Такие химические «прозвища», обычно в той или иной мере отражающие форму молекулы, всё больше входят в моду. Вот несколько подобных названий: квадратная кислота (от *англ.* squaric acid) (формула 6); твистан (не от названия танца, а от *англ.* twist — «скручивать», «поворачивать») (7); бетвинанен (от *англ.* between — «между») (8); баскетан (от *англ.* basket — «корзина») (9); фенестран (от *лат.* fenestra — «окно») (10); выбитое окно (именно так, без всяких химических суффиксов — *англ.* broken window) (11); снаутен (от *англ.* snout — «рыло», «морда») (12); лепидоптерен (от *лат.* Lepidoptera— «чешуекрылые») (13); фелицен (от *лат.* felis — «кошка») (14).

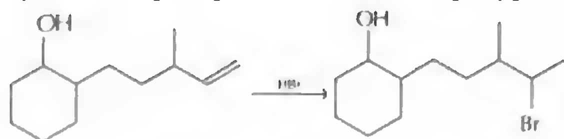
Особую группу составляют структуры не существующие, а предложенные в виде шутки, что не мешает химикам всерьёз обсуждать возможные свойства подобных соединений. Таковы, например, гельветан (от латинского названия Швейцарии — Helvetia; на флаге Швейцарии — белый крест) (15) или израэлан (символ Израиля — шестиугольная «звезда Давида») (16). Впрочем, некоторые из них всё же обрели плоть и кровь. Например, гипотетический углеводород с алмазной кристаллической решёткой, изображённый в качестве эмблемы XIX конгресса ИЮПАК в 1963 г., несколько лет спустя был действительно синтезирован и получил название конгрессан (17). Вероятно, самые забавные из подобных структур придумал сотрудник химического факультета одного из университетов штата Нью-Йорк Деннис Райан. Он рассказал о том, что случилось бы, если бы герой детской песенки Старик Мак-Дональд оставил свою ферму с массой всякой живности и занялся органической химией, например синтезом спиртов, содержащих помимо гидроксильной две двойные и две тройные связи. Тривиальные названия этих соединений (они по правилам химической номенклатуры, а также в соответствии с припевом песенки должны заканчиваться на *«-ен-ин-ен-ин-ол»)* и их структурные формулы живо напоминали бы прежние привязанности Мак-Дональда. Родоначальника нового класса соединений следовало бы назвать олд-макденининенинолом (формула 18), далее следовали бы коровенининенинол (19), индюкенининенинол (20), гусенининенинол (21), змеенининенинол (22), жирафенине-

контурами углерод-углеродных связей, нет символов углерода и водорода, а есть только символы элементов функциональных групп.

Именно такие формулы широко применяются в современной научной литературе по органической химии, а полуэмпирические, полные и сокращённые графические формулы остались на страницах школьных и вузовских учебников.

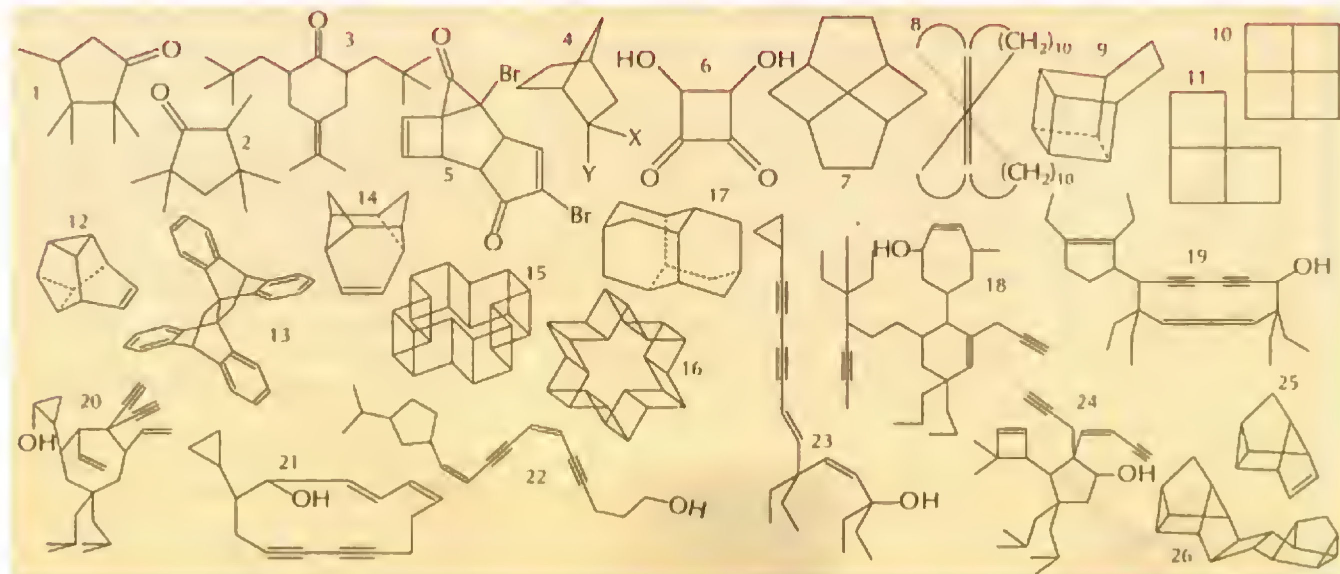
При использовании краткой формы записи молекул линейного строения функциональные группы часто помещают в скобки и ставят после того атома, к которому данная группа присоединена, например $CH_3CH_2(OH)CH_3$ — пропанол-2 (изопропанол), $CH_3C(O)CH_2CH_3$ — бутанон-2 (метилэтилкетон).

Последним достижением молекулярной графики по праву считаются структурные формулы, в которых указан не только состав органического соединения, порядок связей между атомами в молекуле и её пространственная конфигурация, но

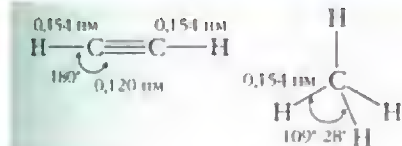


Так выглядят некоторые реакции в записи с использованием кратких графических формул.

нинол (23) и уткениненинол (24). Как видно из структурных формул, свойства этих соединений зависят от расположения в пространстве некоторых групп. Примером может служить фиксированное определённым образом положение гидроксильной группы у циклопропанового кольца (химики называют его экзо-положением) в соединении 20. Кстати, Д. Райан приводит и химическое название этого «соединения», составленное по всем правилам: 2-(3,3-лиэти-нил-2,4-дивинил-6,6-диизобутилциклогептил)циклопропанол. Читателям журнала, в котором А. Райан опубликовал свой опус, предлагается самим дать полные систематические названия остальных соединений.
В некоторых случаях авторы новых структур обращаются к весьма неожиданным источникам вдохновения. Группа химиков из американского города Сиракузы, синтезировавшая целое семейство новых антибиотиков, дала им названия по именам персонажей оперы Пуччини «Богема». Так появились на свет богемовая кислота и её производные — мимимицин, рудольфомицин, марселломицин и мюзеттамицин.
А иногда поступают ещё проще. Одна из структур, по-видимому, не вызвавшая у авторов решительно никаких ассоциаций, получила название Джордж (25), а синтезированный вскоре её димер, не долго думая, окрестили биджорджем (26).
Приведённые примеры далеко не исчерпывают неистощимую фантазию и юмор химиков-синтетиков.



также длины связей и величины углов между ними (валентных углов):



Возможность составлять такие формулы появилась лишь после широкого распространения, начиная с 60-х гг. XX в., физико-химических методов изучения строения веществ, дающих наиболее полную информацию о внутреннем устройстве молекул.
В первой половине XX в. усилия знаменитых теоретиков физики и
химии Петера Дебая, Джозефа Джона Томсона, Гилберта Льюиса, Эриха Хюккеля, исследовавших природу химической связи, привели к разработке принципиально иного вида изображения молекулы — её электронной формуле. Как и графические, электронные формулы бывают разных типов. Самый простой вариант электронного «портрета» молекулы можно сделать из обычного графического изображения, заменив валентные штрихи на символ электронных пар, связывающих атомы:

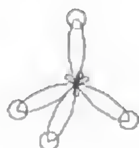




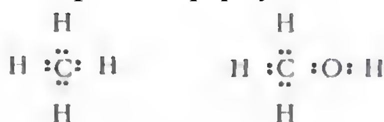




Краткие графические формулы.



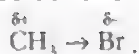
Электронная формула.



Подобные формулы несут ценную информацию о распределении валентных электронов атомов по связям в органической молекуле.

Дальнейшее развитие теории химической связи, новые представления о существовании электронов в виде электронных облаков и их взаимодействиях при образовании химической связи позволили учёным составлять приближённые к реальным изображения молекул — их развёрнутые электронные формулы. Они получаются из графических при замене валентных штрихов на общие облака связывающих электронов. При этом обязательно учитывается тип гибридизации атома углерода и формы гибридных облаков его валентных электронов.

В начале 30-х гг. XX в. выдающийся английский химик Кристофер Ингольд (1893—1970) разработал теорию электронных смещений в молекулах органических веществ и на ее основе предложил электронно-графические формулы:



При составлении такой формулы электронное смещение обозначают стрелкой, направленной от менее электроотрицательного к более электроотрицательному атому, а буква 6 («дельта») над символом элемента указывает знак частичного заряда на его атоме. Подобное изображение очень напоминает обычную графическую формулу, но в нём содержится ценная информация о распределении электронной плотности по связям в молекуле и указаны знаки зарядов на её атомах.

Итак, с развитием теории строения органических соединений учёные совершенствовали химические формулы и шаг за шагом приближались к заветной цели — понять, что же такое органическая молекула и как она устроена. Формулы органических веществ превратили молекулы из таинственной «вещи в себе» в доступный и легко представляемый объект изучения.

С помощью универсального символического языка формул учёные создали стройную классификацию и систему названий для всех соединений углерода, преобразив непроходимый «дремучий лес» органических веществ в логично спланированный «английский парк». И сейчас, пользуясь этим языком, химик любой национальности не только сразу поймёт своего иностранного коллегу, но и сможет обсудить с ним на бумаге план синтеза любого, даже самого сложного органического соединения.





БЕСКОНЕЧНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ

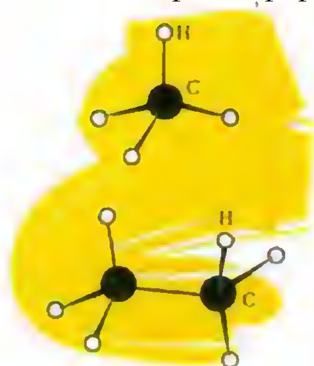
ДЕТИ «ЧЁРНОГО ЗОЛОТА»

АЛКАНЫ

Нефть представляет собой смесь нескольких сотен органических соединений. Среди них химики выделяют группы веществ со сходным строением и свойствами — *гомологические ряды.* Их описание обычно начинают с *алканов — алифатических предельных углеводородов,* не содержащих кратных углерод-углеродных связей. По составу они отличаются друг от друга на одну или несколько метиленовых групп —CH_2—.

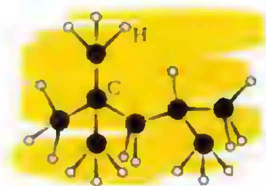
Физические свойства алканов последовательно изменяются с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Так, первые 4 члена ряда при 20 °С — газы, следующие 12 соединений — жидкости, а

начиная с гептадекана $C_{17}H_{36}$ — твёрдые вещества. Одновременно возрастают температуры плавления и кипения углеводородов (см. таблицу на стр. 341). Это общая закономерность: чем больше молекулярная масса и длиннее цепь, тем сильнее взаимодействие между молекулами.
Многочисленные члены ряда с неразветвлённой цепью называются алканами нормального строения, или *н*-алканами. Однако, начиная с бутана, цепь может разветвляться. Например, брутто-формуле C_4H_{10} соответствует не только бутан, но и изобутан (2-метилпропан). Разветвление цепи приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, вот почему температура кипения изобутана (-11,7 °С) ниже, чем *н*-бутана (-0,5 °С).
Простейшие алканы (прежде всего метан — главная составная часть природного газа) известны с незапамятных времён. Римский историк и естествоиспытатель Плиний Старший в одном из своих сочинений описал горение природного газа, выделявшегося из разломов во время землетрясений. Однако интерес к природному газу как к объекту научного

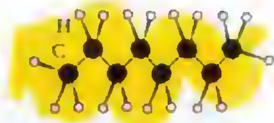


Строение молекул метана и этана.

*Общая формула гомологического ряда алканов: C_nH_{n+2}. Алифатическими (от *греч.* «алифатос» — «масло», «жир») называют органические вещества, молекулы которых не содержат циклов. Атомы углерода в них образуют прямые или разветвлённые цепи.



Строение молекулы изооктана.



Строение молекулы октана.

исследования возник лишь во второй половине XVIII в. После опытов Кавендиша с «горючим воздухом» в 1766 г. природный газ некоторое время отождествляли с водородом. Лишь в 1776 г. Алессандро Вольта установил, что в нём содержится углерод. Точный состав метана был определён Джоном Дальтоном в 1805 г. В последующие десятилетия учёным удалось выделить другие простейшие алканы — бутан (1838 г.), этан (1849 г.), пентан (1849 г.), пропан (1857 г.). В 1866 г. А. М. Бутлеров получил изобутан. Но, пожалуй, наиболее принципиальное значение имел разработанный в 1926 г. немецкими химиками Францем Фишером (1877—1947) и Гансом

КАК ИХ СОСЧИТАТЬ?

Количество возможных изомеров у предельных углеводородов (алканов) потрясает даже искушённое воображение:

Формула	Название	Число изомеров
CH_4	Метан	1
C_2H_6	Этан	1
C_3H_8	Пропан	1
C_4H_{10}	Бутан	2
C_5H_{12}	Пентан	3
C_6H_{14}	Гексан	5
C_7H_{16}	Гептан	9
C_8H_{18}	Октан	18
C_9H_{20}	Нонан	35
$C_{10}H_{22}$	Декан	75
$C_{11}H_{24}$	Ундекан	159
$C_{12}H_{26}$	Додекан	355
$C_{13}H_{28}$	Тридекан	802
$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан	1 858
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	4 347
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	336 319
$C_{25}H_{52}$	Пентакозан	36 797 588
$C_{30}H_{62}$	Триаконтан	4 111 846 763
$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан	62 481 801 147 341
$C_{100}H_{202}$	Гектан	около $5{,}921 \cdot 10^{39}$

Начиная с $C_{167}H_{336}$, число изомеров уже превышает число элементарных частиц в видимой части Вселенной, которое оценивается как 10^{80}. Так, у $C_{200}H_{402}$ может быть до $9{,}430 \cdot 10^{83}$ изомеров. А если учитывать ещё и зеркально-симметричные молекулы — стереоизомеры, эти числа значительно возрастут: с 9 до 11 для гептана, с 75 до 136 для декана, с 336 319 до 3 396 844 для эйкозана, с $5{,}921 \cdot 10^{39}$ до $1{,}373 \cdot 10^{46}$ для гектана и т. д. Углеводород с самой длинной цепью — нонаконтатриктан $C_{390}H_{782}$ синтезировали в 1985 г. английские химики И. Билл и М. К. Уайтинг.

Не одно поколение школьников и студентов благоговейно разглядывало подобные таблицы в учебниках по органической химии. Однако подметить какую-либо закономерность в цифрах не удавалось.

Первым эту проблему решил английский математик Артур Кэли (1821—1895), один из основоположников топологии. Оказалось, что формулы, по которой можно сразу определить число изомеров для углеводорода состава C_nH_{2n+2}, просто не существует. Есть только так называемые рекуррентные (от *лат.* recurrens — «возвращающийся») формулы, которые позволяют рассчитать число изомеров *n-го* члена ряда, если уже известно число изомеров *(n*-1)-го члена. Расчёты для больших значений *n,* выполненные сравнительно недавно с помощью мощных компьютеров, доведены до углеводорода $C_{400}H_{802}$, для которого, с учётом стереоизомеров, получено значение почти неподвластное воображению: $4{,}776 \cdot 10^{199}$!

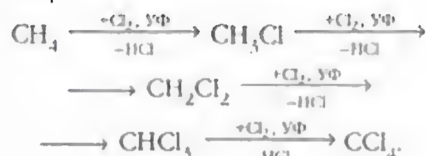
Собственно, для химиков практический интерес представляет только число структурных изомеров первых членов ряда. Дело в том, что даже для сравнительно простого алкана, содержащего всего полтора десятка атомов углерода, подавляющее большинство изомеров не получено, и вряд ли это когда-либо произойдёт. Так, последние из 75 изомеров декана синтезированы лишь к 1968 г. И сделано это было только для того, чтобы иметь более полный набор стандартных соединений, по которым можно распознать разные углеводороды, например те, что встречаются в нефти. (Кстати, в нефтях были обнаружены все 18 изомеров октана.)

Кроме того, начиная с гепталекана $C_{17}H_{36}$, сначала лишь некоторые изомеры, затем — многие из приведённых в таблице, а потом — практически все служат ярким примером «бумажной химии», т. е. не могут существовать в действительности.

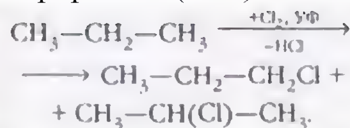
Всё дело в том, что по мере роста числа атомов углерода в молекулах изомеров «сферической» формы затрудняется их размещение в пространстве при замене атомов водорода на метильные группы CH_3. Ведь математики рассматривали атомы углерода и водорода как точки, а на самом деле они имеют конечный радиус. Уже на поверхности сильно разветвлённого изомера $C_{17}H_{36}$ для размещения всех 36 атомов водорода в 12 метильных группах не хватает места. Это легко проверить,

если нарисовать структуру изомеров на плоскости, соблюдая постоянство длин связей С—С и С—Н и всех углов между ними.

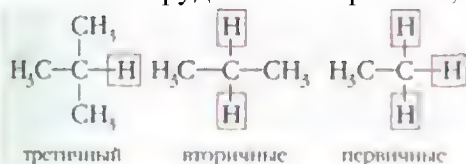
Тропшем (1889—1935) способ синтеза жидких алканов из оксида углерода (II) и водорода на кобальтовом или никелевом катализаторе при +200 °С: nCO +(2n+1)H_2→C_nH_{2n+2}+nH_2O.
Эта реакция используется для промышленного производства синтетического бензина.
У алканов есть ещё одно название — *парафины* (от *лат.* parum affinis — «мало сродства»). Действительно, предельные углеводороды редко проявляют «сродство» к реагентам. Однако при определённых условиях они легко вступают в различные реакции, например в реакции замещения, протекающие по радикальному механизму. Проще всего для алканов осуществить взаимодействие с хлором или бромом (фторирование, как правило, приводит к разрушению связей С—С, иод же не реагирует с алканами). Такие реакции происходят на свету, при нагревании или в присутствии пероксидов. В результате хлорирования метана последовательно образуются CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4:



Реакции хлорирования гомологов метана, как правило, приводят к образованию смеси различных хлорпроизводных. Например, при хлорировании пропана продуктом реакции будет смесь 1-хлорпропана (45%) и 2-хлорпропана (55%):



В таких реакциях легче всего замещаются третичные атомы водорода в составе молекул алканов, несколько труднее — вторичные, а ещё труднее — первичные:



ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ C_nH_{2n+2}

Формула	Название	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
CH_4	Метан	−182	−162
C_2H_6	Этан	−183	−89
C_3H_8	Пропан	−188	−42
C_4H_{10}	Бутан	−138	−0,5
C_5H_{12}	Пентан	−130	36
C_6H_{14}	Гексан	−95	69
C_7H_{16}	Гептан	−91	98
C_8H_{18}	Октан	−57	126
C_9H_{20}	Нонан	−54	151
$C_{10}H_{22}$	Декан	−30	174
$C_{11}H_{24}$	Ундекан	−26	196
$C_{12}H_{26}$	Додекан	−10	216
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	10	271
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	37	343
$C_{30}H_{62}$	Триаконтан	66	450
$C_{50}H_{102}$	Пентаконтан	93	—
$C_{100}H_{202}$	Гектан	115	—

Это связано с разной устойчивостью радикалов: радикал $CH_3C^{\bullet}HCH_3$ более стабилен, чем $CH_3CH_2C^{\bullet}H_2$. При бромировании различие в реакционной способности радикалов проявляется ещё отчётливее. Так, в случае пропана выход 2-бромпропана CH.—CHBr—CH_3 будет составлять уже 97%.

По радикальному механизму протекают и другие реакции алканов, например нитрование и сульфохлорирование. Нитрование проводят при нагревании в автоклаве смеси алкана с 12-процентной азотной кислотой либо с парами азотной кислоты или оксидов азота. В результате



Пламя природного газа (метана).

ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ (АЛКИЛОВ)

$CH_3—$	метил	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$	*н*-бутил
$CH_3—CH_2—$	этил	$H_3C—CH_2—CH(—)—CH_3$	*втор*-бутил
$CH_3—CH_2—CH_2—$	пропил		
$(H_3C)_2CH—$	изопропил	$H_3C—C(CH_3)_2—$	*трет*-бутил



Материалом для производства свечей служат парафин (смесь высших алканов) или стеарин (стеариновая кислота $C_{17}H_{15}COOH$, образующаяся при омылении жиров). Более дешёвые — парафиновые свечи. Их довольно просто отличить от стеариновых: они сальные на ощупь, часто коптят и в тёплую погоду легко гнутся. Стеариновые свечи твёрже парафиновых и плавятся при более высокой температуре, фитиль свечи представляет собой пучок хлопчатобумажных нитей, пропитанных специальным раствором, в состав которого входят борная и серная кислоты, ортофосфат и сульфат аммония. Есть несколько способов

изготовления свечей. Например, фитиль опускают в расплавленный стеарин, а затем вынимают. При этом к нему прилипает часть свечной массы, которая быстро застывает на воздухе. Операцию повторяют до тех пор, пока свечи не достигнут необходимой толщины. Иногда их формуют, прессуя измельчённый стеарин в готовые формы. В последнее время свечи отливают в оловянных формочках, снабжённых специальным приспособлением для укрепления фитиля.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Органические соединения, в состав которых помимо углерода и водорода входят атомы галогенов, например CH_3I, CCl_2F_2, $CH_2{=}CHCl$, называют *галогенопроизводными углеводородов.* В Средние века алхимикам был известен всего лишь один представитель этого класса соединений — хлористый этил (хлор-этан) C_2H_5Cl — бесцветный, легко сжижающийся газ ($t_{кип}$=12 °C), хорошо растворимый в этиловом спирте. Василий Валентин представлял его образование из смеси поваренной соли, купоросного масла (серной кислоты) и



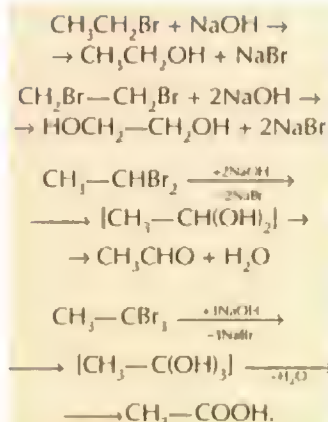
Хлороформ, бромоформ, иодоформ.



Тетрабромдивинил, гексахлорэтан, метилиодид.

винного (этилового) спирта как «соединение духа обычной соли с духом вина». Глаубер получил это вещество в 1648 г. взаимодействием этилового спирта с соляной кислотой: $C_2H_5OH+HCl=C_2H_5Cl+H_2O$. Другие галогенопроизводные были получены лишь в XIX в. Главной особенностью этих соединений считается их способность вступать в реакции замещения. Атом углерода, связанный с атомом галогена, несёт на себе частичный положительный заряд δ^+ и, следовательно, легко подвергается атаке частиц с повышенной электронной плотностью (нуклеофилов), например молекул воды, гидроксид-ионов, аммиака, аминов и т. д.

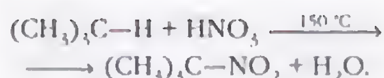
Происходящие при этом процессы называются *реакциями нуклеофильного замещения.* Продуктами таких превращений, в зависимости от количества и расположения атомов галогена в галогенопроизводном, могут быть спирты, карбонильные соединения, а также карбоновые кислоты, например:



Многие галогеноводороды широко используются в самых разнообразных целях: в качестве растворителей (хлороформ $CHCl_3$, четырёххлористый углерод CCl_4), как рабочее вещество в холодильных установках (CF_2Cl_2 и другие фреоны), при химической чистке одежды (трихлорэтилен $CHCl{=}CCl_2$).

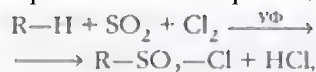
342

реакции образуются нитросоединения:



Эта реакция, открытая в 1893 г. русским химиком Михаилом Ивановичем Коноваловым (1858—1906), явилась, по образному выражению учёного, первой удачной попыткой оживить «химических мертвецов», которыми считались алканы.

Взаимодействие алканов со смесью хлора и сернистого газа (сульфохлорирование) приводит к образованию хлорангидридов сульфокислот (сульфохлоридов):



где R — радикал, например октил —C_8H_{17}.

При обработке сульфохлоридов водным раствором NaOH образуются натриевые соли сульфокислот (алкилсульфонаты), которые используются в качестве синтетических моющих средств:



$RSO_2Cl+2NaOH=RSO_2ONa+NaCl+H_2O$.

Для алканов характерны и реакции окисления, которые также протекают через образование свободных радика-



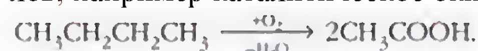
***н*-Гептан и дотриаконтан.**

СНЕГ, КОТОРЫЙ ГОРИТ

Природный метан образуется при гниении органических соединений. Выделение пузырьков этого газа можно наблюдать, если провести палкой по дну заболоченного водоёма: недаром метан называют болотным газом. А недавно стало известно, что на дне Мирового океана находятся огромные запасы метана в виде хлопьев, напоминающих снег или рыхлый лёд. С точки зрения химии, эти хлопья — газовые гидраты (например, $CH_4{\bullet}6H_2O$), которые принадлежат к классу клатратов (от *лат.* clatratus — «решётчатый»). Так называют соединения, образованные включением молекул одного типа (молекул гостя) в полости кристаллического каркаса молекул другого типа (молекул хозяина); при этом никакой специфической связи между молекулами гостя и хозяина не возникает. Метановые гидраты имеют кристаллическую структуру льда, где в полостях расположены молекулы метана.

Горение такого вещества производит незабываемое впечатление: кажется, что пылает снег. А после сгорания на месте газового гидрата остаётся лишь лужица воды. Мировые запасы метана в виде газовых гидратов составляют $2{\bullet}10^{16}$ $м^3$. Это в десятки раз больше, чем запасы всех остальных видов топлива (угля, нефти, торфа). А учитывая, что основные естественные энергоресурсы расходуются очень быстро, было бы очень заманчиво найти способ использования этого богатства.

лов, например каталитическое окисление *н*-бутана до уксусной кислоты:



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} 2CH_3COOH.$$

На воздухе все алканы горят. Пламя низших алканов (метана, этана) почти бесцветно, что указывает на их полное сгорание. При горении высших алканов, например парафиновой свечи, образуется много копоти — несгоревшего аморфного углерода.

АЛКЕНЫ

Непредельные углеводороды содержат одну или несколько кратных углерод-углеродных связей. Соединения с одной двойной связью в молекуле — *алкены (олефины).* Подобно алканам, они образуют гомологический ряд, простейший представитель которого — этилен C_2H_4 (этен).

Помимо изомерии углеродного скелета для алкенов возможна изомерия положения кратной связи и геометрическая *цис-транс-изомерия* (см. статью «Почему их так много?»).

Двойная связь в алкенах состоит из прочной σ-связи и более диффузной (размытой) π-связи, открытой для многих атак. В целом кратная

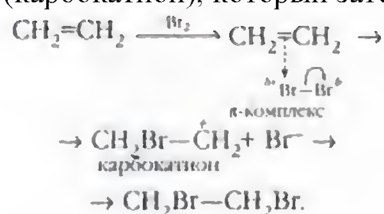


Горение парафиновой свечи.

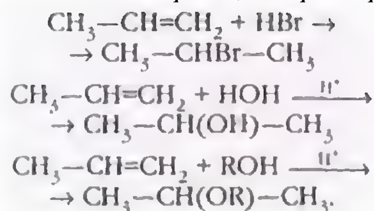
* Обычно кратной называется двойная или тройная связь между соседними атомами, например:



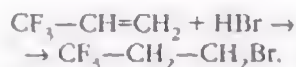
связь представляет собой область повышенной электронной плотности, которая доступна для частиц с полным или частичным положительным зарядом — *электрофилов* (от *греч.* «электрон» и «филос» — «любящий»). Именно этим объясняется высокая реакционная способность алкенов: они легко вступают в реакции присоединения по кратной связи, протекающие по ионному (электрофильному) механизму. Так, молекула Br_2, приближаясь к системе π-электронов этилена, поляризуется: в ней происходит частичное разделение зарядов $Br^{\delta+}$— $Br^{\delta-}$, при этом связь между атомами брома в молекуле ослабляется. Атом брома, несущий частичный положительный заряд, присоединяется к молекуле этилена. В результате возникает положительно заряженный карбониевый ион (карбокатион), который затем вступает в реакцию с анионом Br^- с образованием 1,2-дибромэтана:



Аналогичным образом к алкенам присоединяются галогеноводороды, вода, спирты. Русский учёный Владимир Васильевич Марковников (1837— 1904) установил закономерность, известную как *правило Марковникова:* в реакциях алкенов с различными реагентами Н—Х (где X — это Cl, Br, OH, OR) водород присоединяется к тому атому углерода при двойной связи, с которым связано больше атомов водорода, например:

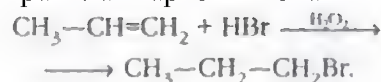


Правило Марковникова объясняется механизмом реакции: из двух карбокатионов, которые могут образоваться на первой стадии процесса — вторичного CH_3—CH^+—CH_3 и первичного CH_3—CH_2—CH_2^+, наиболее устойчивым будет вторичный. Это вызвано тем, что в нём в частичной компенсации положительного заряда участвуют две алкильные группы, а не одна. Однако при наличии в алкене *электроноакцепторного заместителя* (функциональной группы, оттягивающей на себя электронную плотность) более стабильным оказывается первичный карбокатион, и правило Марковникова не выполняется:

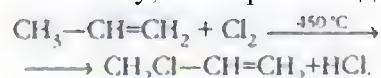


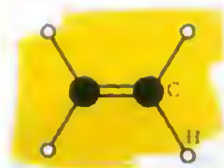
Это так называемое антимарковниковское присоединение.

В присутствии пероксидов или на свету бромоводород всегда присоединяется к алкенам против правила Марковникова — по радикальному, а не ионному механизму.

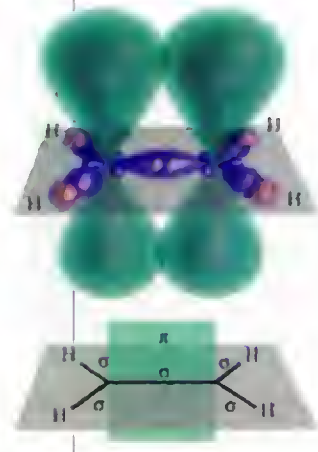


При нагревании в газовой фазе, а также на свету взаимодействовать с алкенами по радикальному механизму, не затрагивая двойную связь, могут хлор и бром:





Строение молекулы этилена.



Система σ- и π-связей в молекуле этилена.

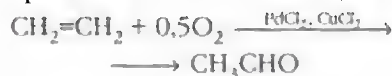


н-Октен, н-нонен, н-ундецен.

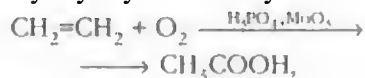
*Общая формула гомологического ряда алкенов: C_nH_{2n} Низшие алкены (этилен, пропилен, бутены) при комнатной температуре — газы, начиная с пентенов — жидкости, а высшие алкены — твёрдые вещества.

**Современные номенклатурные наименования алкенов должны звучать так: этен, пропен, бутен и т. д. Однако для C_2H_4 и C_3H_6 сохранены их традиционные названия — этилен и пропилен.

Эту реакцию подробно исследовал русский химик Михаил Дмитриевич Львов (1848—1899).
Простейшие алкены — ценное химическое сырьё. Окислением этилена получают уксусный альдегид:



и уксусную кислоту:



а его гидратацией — этиловый спирт:



Было установлено, что этилен ускоряет созревание плодов, именно
поэтому он часто используется в теплицах и овощехранилищах. Большие объёмы этилена и пропилена расходуются на производство полимерных материалов, таких как полиэтилен и полипропилен.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКЕНОВ C_nH_{2n}

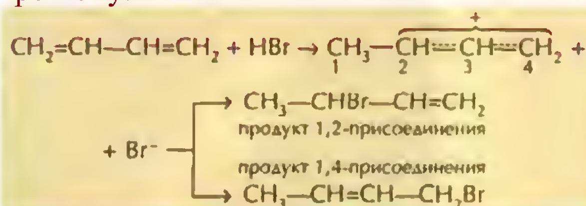
Формула	Название	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
$CH_2=CH_2$	Этилен (этен)	−179	−104
$CH_2=CH—CH_3$	Пропилен (пропен)	−185	−46
$CH_2=CH—CH_2—CH_3$	Бутен-1	−185	−6
$CH_2=CH—(CH_2)_2—CH_3$	Пентен-1	−165	30
$CH_2=CH—(CH_2)_3—CH_3$	Гексен-1	−140	63
$CH_2=CH—(CH_2)_4—CH_3$	Гептен-1	−119	94
$CH_2=CH—(CH_2)_5—CH_3$	Октен-1	−102	121
$CH_2=CH—(CH_2)_6—CH_3$	Нонен-1	−81	147
$CH_2=CH—(CH_2)_7—CH_3$	Децен-1	−66	171

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ C_nH_{2n-2}

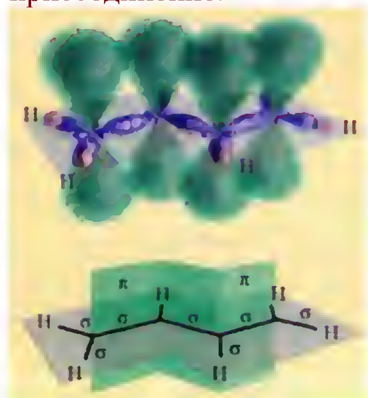
Углеводороды с двумя двойными связями называют *алкадиенами (диеновыми углеводородами)*. Особенными свойствами обладают диены, в молекулах которых двойные связи разделены одинарной. Это приводит к взаимодействию двух π-связей, образующих единую π-систему молекулы, и перераспределению электронной плотности: в промежутке между кратными связями она оказывается более высокой.

Простейшим примером соединений такого рода является дивинил (бутадиен-1,3). При комнатной температуре это бесцветный газ с характерным резким запахом, легко конденсирующийся в жидкость ($t_{кип}$ = -4,4 °C).

Подобно другим непредельным углеводородам, дивинил легко вступает в реакции присоединения. Как и в случае этилена, на первой стадии такой реакции образуется карбокатион, в котором, в отличие от алкенов, сохраняется единая π-система молекулы. Поэтому на второй стадии процесса анион может присоединяться к любому из крайних атомов углерода π-системы — первому или третьему.



Обычно одновременно реализуются оба эти направления, и в результате образуется смесь веществ. При низких температурах идёт преимущественно 1,2-присоединение, а при высоких — 1,4-присоединение.



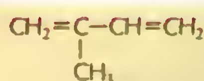
Система σ- и π-связей в молекуле бутадиена.

Те же особенности характерны и для других диенов, например гомолога дивинила (бутадиена-1,3) — изопрена (2-метилбутадиена-1,3) C_5H_8. Это вещество оказалось в центре внимания учёных во второй половине XIX в. Тогда было обнаружено, что при разложении природного каучука, образующегося из млечного сока тропического растения гевеи, выделяется бесцветный газ, конденсирующийся в летучую жидкость ($t_{кип}$=37 °C).

В наши дни изопрен, как и дивинил, получают искусственным путём из природного газа и нефти. Эти углеводороды служат исходными веществами для производства высокопрочных синтетических каучуков и резины.



Бутадиен-1,3 (дивинил).



2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен).

АЛКИНЫ

Простейшим представителем углеводородов с тройной связью ОС является ацетилен C_2H_2. Подобно метану и этилену, ацетилен — родоначальник гомологического ряда *алкинов (ацетиленовых углеводородов)*. Впервые этот газ был выделен в 1836 г. Эдмундом Дэви, двоюродным братом Гемфри Дэви, при разложении водой карбида калия: $K_2C_2+2H_2O=C_2H_2+2KOH$, полученного при сплавлении металлического калия с углём. Эдмунд Дэви описал свойства одного из продуктов этой реакции, названного им «новым газообразным двууглеродистым водородом»: его растворимость в воде, плотность, горение на воздухе ярким коптящим пламенем, способность взаимодействовать с хлором. В 1855 г. М. Бертло получил ацетилен в разряде электрической дуги между угольными электродами в атмосфере водорода: $2C+H_2 \rightarrow CH{\equiv}CH$.

Казалось бы, раз ненасыщенность молекулы ацетилена и его гомологов больше, чем у алкенов, то и активность алкинов в реакциях присоединения должна быть выше. Однако этот вывод противоречит экспериментальным фактам: реакции с участием ацетилена и его гомологов протекают медлен-

«МАСЛО ГОЛЛАНДСКИХ АЛХИМИКОВ»

Открытие этилена имеет давнюю историю. Образование бесцветного горючего газа при действии концентрированной серной кислоты на винный (этиловый) спирт впервые описал в 1669 г. немецкий химик и врач Иоганн Иоахим Бехер (1635—1682). Эту реакцию и в наши дни используют в качестве лабораторного метода получения этилена. В 1 790 г. Джозеф Пристли выделил тот же газ, пропуская пары спирта через раскалённую медную трубку. Голландский химик Дейман обнаружил, что при

действии хлора на этилен образуется маслянистая жидкость, названная впоследствии «маслом голландских алхимиков»: $CH_2{=}CH_2+Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{—}CH_2Cl$ (1,2-дихлорэтан).
Благодаря этой интересной особенности этилен долгое время именовали «маслородным газом» (*лат.* gas olefiant), а его гомологи (алкены) получили название олефины.

РЕАКЦИЯ ВАГНЕРА

По сравнению с насыщенными углеводородами алкены легко окисляются, например раствором перманганата калия или хромовой смесью (раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте). Состав образующихся продуктов в очень большой степени зависит от условий протекания процесса и от природы окислителя. Как установил русский химик Егор Егорович Вагнер (1849—1903), продуктом окисления этилена однопроцентным раствором $KMnO_4$ в нейтральной среде является двухатомный спирт этиленгликоль:



$3CH_2{=}CH_2+2KMnO_4+4H_2O \rightarrow 3CH_2OH{—}CH_2OH+2MnO_2+2KOH$.

Эта реакция, носящая имя Вагнера, приводит к обесцвечиванию раствора перманганата калия и используется для обнаружения в молекуле кратной связи углерод-углерод. Обесцвечивание бромной воды также служит качественной реакцией на двойную связь.

ЭТИЛЕН В ОВОЩЕХРАНИЛИЩЕ

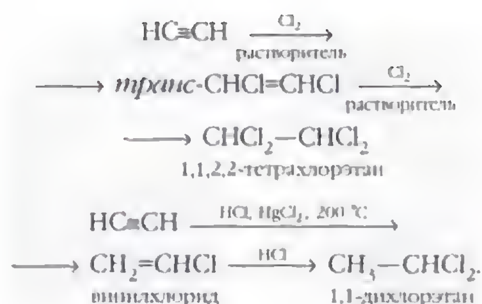
В незначительном количестве этилен содержится во многих тканях растений, но больше всего его в плодах, где он образуется в результате распада некоторых карбоновых кислот (линолевой кислоты) и аминокислот (метионина, аланина) под действием различных ферментов. Как оказалось, этилен способствует созреванию плодов и вызывает опадение листьев. Наиболее активно он вырабатывается в период созревания: так, 1 кг зелёных яблок выделяет около 130 мл этого газа, в то время как 1 кг спелых плодов — 110 мл, а перезрелых — всего 10 мл. Механизм физиологического действия этилена ещё до конца не изучен, однако предполагается, что он участвует в активации некоторых ферментов растений.
Если ввести в атмосферу овощехранилища небольшое количество этилена, плоды будут созревать быстрее. И наоборот, чтобы сохранить спелые плоды в течение длительного времени, надо почаще проветривать овощехранилища, удаляя не только тепло, которое выделяют овощи и фрукты при хранении, но и образующийся этилен.



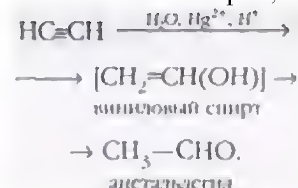
Ацетиленовая сварка.

нее и часто лишь в присутствии катализатора. Всё дело в том, что тройная связь в ацетилене и его гомологах состоит из одной σ-связи и двух π-связей. Мощная π-система дополнительно ста-

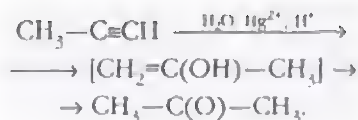
билизирует молекулу, поэтому реакционная способность кратной связи ацетиленовых углеводородов ниже, чем этиленовых. Реакции присоединения к алкинам протекают ступенчато:



В присутствии солей ртути ацетилен взаимодействует с водой с образованием неустойчивого винилового спирта, который изомеризуется в ацетальдегид *(реакция Кучерова):*



Гомологи ацетилена в этих условиях образуют кетоны:



При пропускании ацетилена через раствор, содержащий хлорид аммония и взвесь хлорида меди(I), молекулы C_2H_2 сдваиваются и образуется винилацетилен (бутен-3-ин-1): $2HC{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$, а в присутствии графита продуктом реакции будет бензол:



Эту реакцию открыл французский химик Марселен Бертло.

В 1839 г. в медных газопроводных трубах Нью-Йорка Джордж Торрей

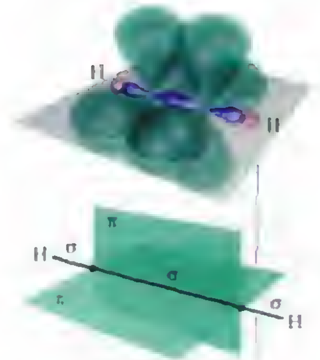
ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКИНОВ C_nH_{2n-2}

Формула	Название	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
$CH{\equiv}CH$	Ацетилен (этин)	—	—
$CH{\equiv}C{-}CH_3$	Пропин (метилацетилен)	−103	−23
$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$	Бутин-1	−126	8
$CH{\equiv}C{-}(CH_2)_2{-}CH_3$	Пентин-1	−90	40
$CH{\equiv}C{-}(CH_2)_3{-}CH_3$	Гексин-1	−132	71
$CH{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}CH_3$	Гептин-1	−81	100
$CH{\equiv}C{-}(CH_2)_5{-}CH_3$	Октин-1	−79	125
$CH{\equiv}C{-}(CH_2)_6{-}CH_3$	Нонин-1	−50	151
$CH{\equiv}C{-}(CH_2)_7{-}CH_3$	Децин-1	−36	174

нашёл красное порошкообразное вещество, взрывавшееся при ударе. Сначала он решил, что ему удалось пресечь действия диверсантов, но всё оказалось гораздо сложнее: американец обнаружил ацетиленид меди(I) Cu_2C_2 — продукт взаимодействия ацетилена, входившего в состав газа, с соединениями меди, образовавшимися при окислении медной трубы.

Только спустя много лет учёные сумели объяснить, почему в ацетиленовых углеводородах атомы водорода при тройной связи обладают гораздо большей подвижностью, чем в алканах и алкенах. Дело в том, что атомы углерода, образующие тройную связь, имеют большую электроотрицательность и сильнее смещают к себе общую электронную пару связи С—Н. Поэтому ацетилен — не что иное, как слабая С—Н-кислота. Он взаимодействует не только со щелочными металлами: $HC{\equiv}CH + Na \rightarrow NaC{\equiv}CH + 0{,}5H_2$, но и с солями меди, серебра, ртути, образуя ацетилениды. Многие из них неустойчивы — в сухом виде легко взрываются.

Ещё в 1895 г. А. Л. Ле Шателье обнаружил, что ацетилен, сгорая в кислороде даёт очень горячее пламя (до 3000 °С), поэтому его широко используют для сварки и резки тугоплавких металлов.
На основе ацетилена разработаны методы синтеза уксусного альдегида и уксусной кислоты, синтетических каучуков (изопренового и хлоропренового).
Помимо алканов, алкенов и алкинов у «чёрного золота» много других



Система σ- и π-связей в молекуле ацетилена.

*Твёрдый ацетилен плавится при -81 °С при повышенном давлении. При атмосферном давлении возгоняется при -84 °С.

«детей» — углеводородов, содержащихся в нефти или получаемых при её переработке. К их числу относятся углеводороды циклического строения (циклоалканы, циклоалкены, ароматические углеводороды), а также непредельные углеводороды с более чем одной кратной связью.

СПИРТ, АЦЕТОН И ДРУГИЕ...

СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Формула винного, или этилового, спирта (этанола) C_2H_5OH, несомненно, знакома многим даже совершенно далёким от химии людям. Это соединение, которое образуется при ферментативном брожении крахмала, глюкозы и фруктозы, в быту называют просто спиртом.
Получение вина путём сбраживания виноградного сока было освоено людьми уже несколько тысячелетий назад. Однако чистый спирт, содержащий лишь незначительное количество воды, выделили при перегонке вина только в XIII в. В Средние века стали известны многие свойства винного спирта, например горючесть (одно из его латинских названий — aqua ardens, что в переводе означает «огненная вода») и способность извлекать из листьев, плодов и кореньев содержащиеся в них биологически активные вещества и красители (полученные растворы в быту называют настойками). Алхимик Арнальдо из Виллановы упоминает спирт в числе медикаментов и противоядий.
Слово «спирт» происходит от древнего латинского названия этого вещества — spiritus vini («дух вина»). Этот термин до сих пор используется в медицине при записи рецептов. В XVI в. в западноевропейских языках, а в XVIII в. и в русском у винного спирта появилось новое название — алкоголь *(араб.* «ал-кугул»).
Безводный (абсолютный) этиловый спирт был впервые получен лишь в 1796 г. российским химиком Товием Егоровичем Ловицем и немецким учёным Иеремией Вениамином Рихтером. Для этой цели они применяли вещества, связывающие воду, например оксид кальция (негашёную известь). Абсолютный спирт легко поглощает влагу воздуха, поэтому его хранят в плотно закрытых сосудах.
В химии *спиртами* называют органические вещества, содержащие



Сатир и Гермес, возглавляющие процессию Диониса. В руках у Гермеса — винный кубок Диониса. Аттическая краснофигурная амфора. V в. до н. э.

ЯДОВИТЫЙ НАПИТОК

Неумеренное потребление алкогольных напитков приводит к алкоголизму — физической и психологической зависимости человека от винного спирта. По своему химическому механизму алкоголизм представляет собой частный случай наркотической зависимости, т. е. нарушения тех или иных звеньев обмена веществ. В малых дозах винный спирт постоянно присутствует в организме, но в этом нет ничего страшного, потому что ферментативные системы поддерживают равновесие между этанолом и продуктом его окисления — сильным ядом ацетальдегидом CH_3OCHO, который обезвреживается печенью. А вот если алкоголя выпито много, в организме образуется избыток ацетальдегида, и печень трудится без устали до тех пор, пока в конце концов не восстанавливается равновесие. Но такая нагрузка на печень очень часто приводит к серьёзным заболеваниям.

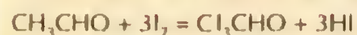
*Общая формула предельных одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$.

КЛИН КЛИНОМ

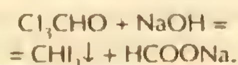
Метиловый спирт очень опасен для человека. Всего лишь 10—20 мл этого вещества могут вызвать слепоту и даже смерть. Виной тому — ещё более ядовитый формальдегид CH_2O, который образуется в организме при окислении метанола. Как ни странно, но при отравлении метанолом противоядием служит... этиловый спирт. Дело в том, что в организме различные спирты превращаются в альдегиды под действием одного и того же фермента — алкогольдегидрогеназы, отщепляющей от алкоголя водород. Этиловый спирт отвлекает на себя некоторое количество алкогольдегидрогеназы и тем самым замедляет образование формальдегида. Различить этиловый и метиловый спирты можно с помощью иодоформной пробы. Иодоформ CHI_3 выделяется в виде светло-жёлтого осадка при действии на этиловый спирт иода в присутствии щёлочи. Если к 1 мл спирта добавить несколько капель иодной настойки, а затем водный раствор щёлочи, то выпадение жёлтого осадка свидетельствует о том, что это этиловый спирт:



$CH_3CH_2OH + I_2 = CH_3CHO + 2HI$



$CH_3CHO + 3I_2 = CI_3CHO + 3HI$



$CI_3CHO + NaOH =$
$= CHI_3\downarrow + HCOONa.$

Высшие спирты и многие кетоны также дают эту реакцию, тогда как метиловый спирт иодоформ не образует. Очевидно, что примесь метанола в этиловом спирте с помощью этой пробы обнаружить невозможно.



Иодоформная проба.

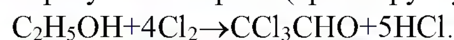
одну или несколько гидроксильных групп. Соединения, в молекулах которых имеется одна такая группа, называют одноатомными спиртами. Простейший их представитель — метиловый спирт (метанол) CH_3OH образуется при сухой перегонке древесины (отсюда его старое название — древесный спирт). В отличие от этанола, метанол — сильнейший яд, и обращение с ним требует крайней осторожности.

Все спирты — жидкости или твёрдые вещества. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, а первые члены ряда — метиловый, этиловый и пропиловый спирты — смешиваются с ней в любом соотношении.

Для спиртов, начиная с пропилового $CH_3CH_2CH_2OH$, характерна изомерия. Например, существуют пропиловый и изопропиловый спирт с общей формулой C_3H_7OH, четыре бутиловых C_4H_9OH.

Свойства этих соединений существенно различаются. Так, *н*-бутиловый и изобутиловый спирты при нагревании окисляются оксидом меди(II) до альдегидов (подобно метанолу и этанолу), а вторбутиловый спирт — до кетона: $(CH_3)_2CHCH_2OH+CuO\rightarrow(CH_3)_2CHCHO$; $CH_3CH_2CH(OH)CH_3+$
$+ CuO\rightarrow CH_3CH_2COCH_3$. *Трет*-бутиловый спирт в этих условиях не изменяется.

При использовании сильных окислителей (например, раствора $KMnO_4$) спирты окисляются до карбоновых кислот или даже до углекислого газа. При окислении этилового спирта хлором образуется хлораль (трихлоруксусный альдегид) — бесцветная жидкость с резким запахом:



$C_2H_5OH+4Cl_2\rightarrow CCl_3CHO+5HCl$.

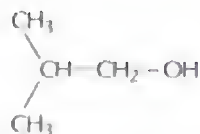


Цетиловый
и изобутиловый спирты.

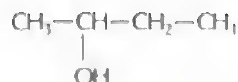


$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$

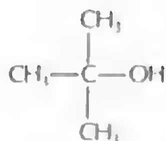
Бутанол-1 (н-бутиловый спирт).



2-Метилпропанол-1 (изобутиловый спирт).



Бутанол-2 (втор-бутиловый спирт).



2-Метилпропанол-2 (трет-бутиловый спирт).

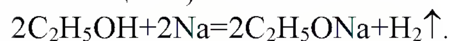
349



Этиленгликоль, глицерин и пентаэритрит.

Это вещество используется в производстве ядохимикатов и лекарственных препаратов.

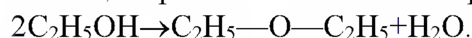
Подобно воде, спирты — очень слабые кислоты; они взаимодействуют только с активными металлами с выделением водорода и образованием алкоголятов (в чистом виде — твёрдых веществ белого цвета):



$2C_2H_5OH+2Na=2C_2H_5ONa+H_2\uparrow$.

Натрий реагирует с этиловым спиртом не так энергично, как с водой, поэтому спирт часто используют в лаборатории для уничтожения остатков натрия.

В присутствии концентрированной серной кислоты многие спирты подвергаются дегидратации — теряют воду. При температуре выше 1б0 °С в результате дегидратации этилового спирта образуется этилен, а при более низкой температуре (140 °С) — диэтиловый (серный) эфир:



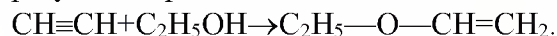
$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5—O—C_2H_5+H_2O$.

Образование легколетучей жидкости с характерным сладковатым запахом («истинного сладкого купоросного масла») при нагревании винного спирта с серной кислотой (отсюда — название «серный эфир») упоминается в трудах многих алхимиков. Парацельс называл эту реакцию «уснащением кислот». Он же предложил использовать смесь диэтилового эфира со спиртом в медицине. В XVIII в. она получила название «капли Гофмана».

Диэтиловый эфир принадлежит к классу *простых эфиров.* Это бесцветная жидкость, малорастворимая в воде, $t_{кип}$=34,5 °С. В отличие от спиртов, простые эфиры плохо растворяются в воде и не реагируют с металлическим натрием, поскольку в них нет кислотного атома водорода.

Русский химик Александр Павлович Эльтеков (1846—1894) установил, что спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода при двойной связи, неустойчивы и изомеризуются в карбонильные соединения *(правило Эльтекова).* Простейший из таких спиртов — виниловый CH_2=CH—OH. Он образуется в реакции

гидратации ацетилена и из-за своей нестойкости очень быстро превращается в ацетальдегид. А вот простые эфиры винилового спирта вполне устойчивы. Винилэтиловый эфир, например, получают в результате реакции этанола с ацетиленом в присутствии катализатора — соли Hg^{2+}:



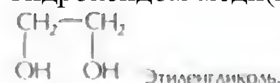
$CH{\equiv}CH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5—O—CH{=}CH_2$.

Класс спиртов включает в себя также циклические соединения. Многие ароматические спирты действительно имеют приятный запах. Например, фенилэтиловый спирт $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (2-фенилэтанол), содержащийся в розовом масле, придаёт ему нежный аромат.

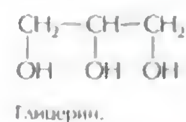
Многоатомные спирты по ряду свойств сходны с одноатомными. Спирты, содержащие две OH-группы, называются гликолями, три — глицеринами, а четыре — эритритами.

Родоначальник ряда трёхатомных спиртов — глицерин, входящий в виде эфиров в состав жиров. Это бесцветная сиропообразная жидкость, сладковатая на вкус, растворимая в воде. В тканях живых организмов (дрожжах, клетках печени человека) содержится некоторое количество шестиатомного спирта миоинозитола.

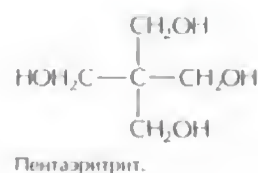
Характерной особенностью многоатомных спиртов является их способность взаимодействовать с гидроксидом меди(Н) с образованием



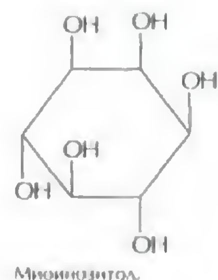
Этиленгликоль.



Глицерин.



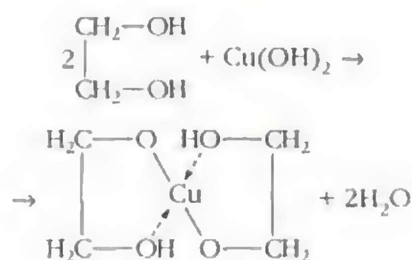
Пентаэритрит.



Миоинозитол.

*Простыми эфирами называют вещества, в которых два углеводородных остатка связаны атомом кислорода: R—O—R.

темно-синего раствора комплексного соединения меди:



Гидроксильная группа часто входит в состав многих полифункциональных (относящихся одновременно к нескольким классам) соединений, таких, как нуклеотиды, многие гормоны, витамины. Все эти вещества проявляют некоторые свойства спиртов.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Продуктами окисления спиртов являются карбонильные соединения — *альдегиды* и *кетоны*. Карбонильными называют соединения, в состав которых входит карбонильная группа



Слово «альдегид» буквально означает «спирт, лишённый водорода» (от *лат.* ***al****cohol* ***dehyd****rogenatus*), т. е. окислённый спирт. Все альдегиды содержат альдегидную группу —СНО.

Простейший из них — формальдегид (метаналь) CH_2O был впервые получен в 1867 г. Августом Вильгельмом Гофманом (1819—1892) при пропускании паров метилового спирта над накалённой платиновой спиралью $CH_3OH \rightarrow H_2C{=}O + H_2$.

Формальдегид — бесцветный газ с резким удушливым запахом, хорошо растворимый в воде. Он применяется в производстве смол и пластмасс, а его 30—40-процентный водный раствор (формалин) используется в качестве обеззараживающего средства. Формалин препятствует развитию бактерий и замедляет процессы гниения, поэтому в него помещают различные анатомические препараты. Со временем из растворов формалина выделяется в виде осадка пара-
форм — белый порошок, представляющий собой полимер формальдегида $(CH_2O)_n$.

При окислении этилового спирта образуется ацетальдегид (этаналь) CH_3HO — легкокипящая ($t_{кип}$=20,2 °С) жидкость с резким запахом, растворимая в воде.

Среди альдегидов встречаются и непредельные соединения. С одним из них — акролеином $CH_2{=}CHCHO$ (пропеналь) знакомы все хозяйки, даже если они никогда не слышали этого слова. Акролеин образуется при термическом разложении глицерина — продукта распада жиров. Это и есть то самое вещество, которое своим резким удушливым запахом оповещает всех вокруг о том, что пища пригорела:



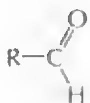
$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CHCHO + 2H_2O$.

К непредельным альдегидам также относится и ко'ричный альдегид $C_6H_5CH{=}CHCHO$ (3-фенилпропеналь) — основной компонент коричного масла. Это бесцветная жидкость С характерным запахом корицы. В природе коричный альдегид встречается исключительно в форме *транс*-изомера. Это соединение получают путём синтеза и используют в качестве добавок в парфюмерии и как компонент эссенций в пищевой промышленности.

Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Так, они восстана-



Уксусный и валериановый альдегиды, гидрат трихлоруксусного альдегида.



Альдегид.



Кетон.

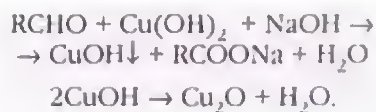


Полимер формальдегида — параформ.



Реакция «серебряного зеркала»

вливают синий осадок гидроксида меди (II) до жёлтого осадка гидроксида меди(I), который самопроизвольно теряет воду, превращаясь в оранжево-красный оксид Cu_2O:

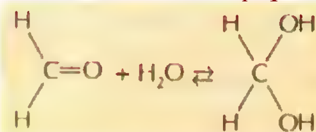


Это одна из качественных реакций на альдегидную группу.

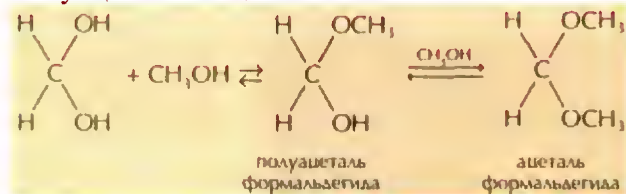
Для альдегидов характерна также реакция «серебряного зеркала», которая служит основой технологическо-

РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

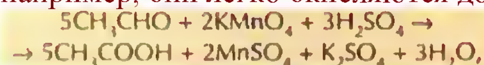
Двойная связь $>C=O$, как и связь $>C=C<$ в алкенах, состоит из одной σ-связи и одной π-связи. Поэтому, казалось бы, и карбонильные соединения по свойствам должны напоминать непредельные углеводороды. Однако электроны σ- и π-связи в значительной степени смешены в сторону атома кислорода, что приводит к разделению зарядов: $>C^{\delta+}=O^{\delta-}$. Атом углерода, несущий частичный положительный заряд 5+, доступен только для атаки частиц с повышенной электронной плотностью (нуклеофильных реагентов — воды, спиртов, аммиака и аминов). Примером реакции нуклеофильного присоединения может служить образование гидратов альдегидов. Так, формальдегид в водных растворах присутствует исключительно в виде гидрата:



Чтобы при хранении формальдегид не полимеризовался, его водные растворы стабилизируют, добавляя небольшое количество метанола. При этом образуются продукты присоединения — полуацетали и ацетали:



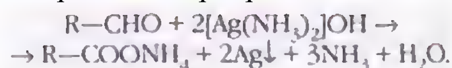
Альдегиды занимают промежуточное положение между спиртами и карбоновыми кислотами, например, они легко окисляются до карбоновых кислот водным раствором перманганата калия:



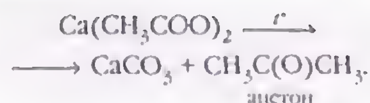
а также восстанавливаются до спиртов водородом:



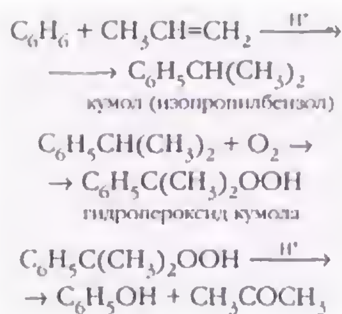
го процесса серебрения стекла и других поверхностей:



В 1661 г. английский учёный Роберт Бойль заметил, что при нагревании продукта взаимодействия уксусной кислоты CH_3COOH с мелом образуется легколетучая жидкость с характерным запахом. Её так и назвали — ацетон, что значит «полученный из уксусной кислоты» (от *лат.* acetum — «уксус»):



Похожая реакция описана у Андреаса Либавия, который наблюдал образование некоей «квинтэссенции» (так он назвал ацетон) при сильном нагревании свинцового сахара — ацетата свинца. В течение почти двух столетий химики не могли разобраться в природе ацетона. Установить состав этого вещества удалось только в 1852 г. Александру Уильяму Уильямсону (1824—1904). Вплоть до XX в. ацетон получали перегонкой солей уксусной кислоты. Теперь это соединение, используемое главным образом в качестве растворителя, получают в несколько стадий, исходя из бензола и пропилена.

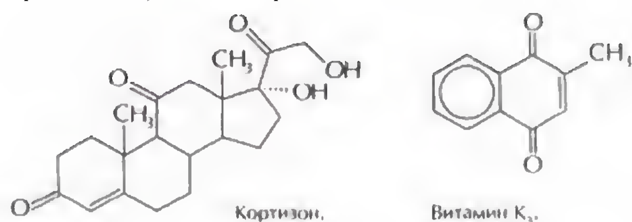


При этом наряду с ацетоном образуется ещё один важный продукт — фенол.

Другой интересный представитель класса кетонов — диацетил $CH_3C(O)C(O)CH_3$. Это желтовато-зелёная жидкость с запахом топлёного масла. Её добавляют в маргарин, что-

бы придать ему характерный вкус натурального сливочного масла.

Карбонильная группа содержится во многих природных веществах, таких, например, как глюкоза, ванилин, камфора, кортизон (один из гормонов, регулирующих обмен углеводов, жиров и белков в организме). Некоторые витамины также являются карбонильными соединениями.


Кортизон. Витамин K_3.

НЕ ВСЁ, ЧТО КИСЛОЕ, — УКСУС

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ. СТАРЫЕ ЗНАКОМЫЕ

Неспелые фрукты, щавель, барбарис, клюква, лимон... Что общего между ними? Даже дошкольник, не задумываясь, ответит: они кислые. А вот обусловлен кислый вкус плодов и листьев многих растений различными карбоновыми кислотами — веществами, в состав которых входит одна или несколько карбоксильных групп —СООН.

У древних греков представление о кислом вкусе связывалось прежде всего с уксусом — раствором уксусной кислоты, образующейся при скисании вина. Само слово «уксус», или, как говорили жители Эллады, «оксис», означало «кислый». Получение уксуса при



Русские номенклатурные названия карбоновых кислот образуются от названий соответствующих углеводородов с помощью суффикса -ов(ая), например CH_3COOH — этановая кислота.

сухой перегонке — нагревании без доступа воздуха — древесины описано в сочинениях Иоганна Глаубера и Роберта Бойля. Однако природа этого вещества вплоть до XIX в. оставалась неизвестной. Алхимики считали, что при брожении вина винный спирт превращается в уксус, принимая на себя частицы соли — винного камня (гидротартрата калия $C_4H_5O_6K$). Ещё в XVIII в. брожение объясняли соединением кислых и горючих начал вина. Лишь в 1814 г. Якоб Берцелиус определил состав уксусной кислоты — $C_2H_4O_2$, а в 1845 г. немецкий химик Адольф Вильгельм Герман Кольбе (1818—1884) осуществил полный её синтез из угля.

Уксусная кислота относится к гомологическому ряду одноосновных карбоновых кислот. Низшие члены ряда при комнатной температуре представляют собой бесцветные жидкости с резким запахом. Простейшую из них — муравьиную кислоту HCOOH, впервые получил в 1670 г. английский естествоиспытатель Джон Рей, нагревая муравьев в перегонной колбе. В природе широко распространены и более сложные по составу кислоты. Такова, например, масляная кислота $CH_3(CH_2)_2COOH$, которая образуется при прогоркании сливочного масла — это из-за неё испорченное масло так неприятно пахнет и горчит. Она обусловливает и запах



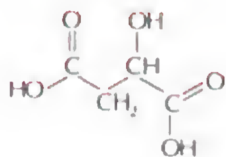
Адольф Вильгельм Герман Кольбе.

КИСЛОТА ИЗ МУРАВЬЁВ

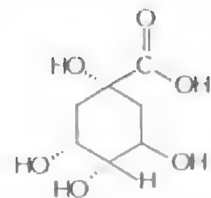
В 1670 г. английский ботаник и зоолог Джон Рей (1627—1705) провёл необычный эксперимент. Он поместил в сосуд рыжих лесных муравьев, налил воды, нагрел её до кипения и пропустил через сосуд струю горячего пара. Такой процесс химики называют перегонкой с паром и широко используют для выделения и очистки многих органических соединений. После конденсации пара Рей получил водный раствор нового химического соединения. Оно проявляло типичные свойства кислот, поэтому и было названо муравьиной кислотой (современное наименование — метановая). Названия солей и эфиров метановой кислоты — *формиатов* — также связаны с муравьями *(лат.* formica — «муравей»). Впоследствии энтомологи — специалисты по насекомым (от *греч.* «энтомон» — «насекомое» и «логос» — «учение», «слово») определили, что у самок и рабочих муравьев в брюшках есть ядовитые железы, вырабатывающие кислоту. У лесного муравья её примерно 5 мг. Кислота служит насекомому оружием для зашиты и нападения. Вряд ли найдётся человек, который не испытал
их укусов. Ощущение очень напоминает ожог крапивой, ведь муравьиная кислота содержится и в тончайших волосках этого растения. Вонзаясь в кожу, они обламываются, а их содержимое болезненно обжигает.

Муравьиная кислота есть также в пчелином яде, сосновой хвое, гусеницах шелкопряда, в небольших количествах она найдена в различных фруктах, в органах, тканях, выделениях животных и человека. В XIX в. муравьиную кислоту (в виде натриевой соли) получили искусственно действием оксида

углерода(Н) на влажную щёлочь при повышенной температуре: $NaOH+CO \rightarrow HCOONa$. И наоборот, под действием концентрированной серной кислоты муравьиная кислота распадается с выделением газа: $HCOOH \rightarrow CO+H_2O$. Эта реакция используется в лаборатории для получения чистого CO. При сильном нагревании натриевой соли муравьиной кислоты — формиата натрия — идёт совсем другая реакция: углеродные атомы двух молекул кислоты как бы сшиваются и образуется оксалат натрия — соль щавелевой кислоты: $2HCOONa \rightarrow NaOOC—COONa+H_2$.
Важное отличие муравьиной кислоты от других карбоновых кислот в том, что она, как двуликий Янус, обладает одновременно свойствами и кислоты, и альдегида: в её молекуле с одной «стороны» можно увидеть кислотную (карбоксильную) группу —CO—OH, а с другой — тот же атом углерода, входящий в состав альдегидной группы H—CO— Поэтому муравьиная кислота восстанавливает серебро из его растворов — даёт реакцию «серебряного зеркала», которая характерна для альдегидов, но не свойственна кислотам. В случае муравьиной кислоты эта реакция, что тоже необычно, сопровождается выделением углекислого газа в результате окисления органической кислоты (муравьиной) до неорганической (угольной), которая неустойчива и распадается: $HCOOH+[O] \rightarrow HO—CO—OH \rightarrow CO_2+H_2O$.
Муравьиная кислота — самая простая и при этом сильная карбоновая кислота, она в десять раз сильнее уксусной. Когда немецкий химик Юстус Либих впервые получил безводную муравьиную кислоту, оказалось, что это очень опасное соединение. При попадании на кожу оно не только жжёт, но и буквально растворяет её, оставляя



Яблочная кислота.



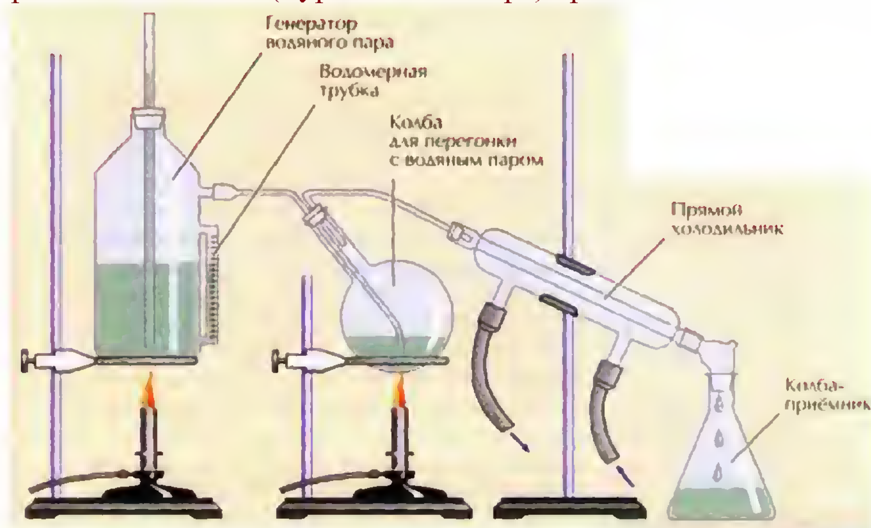
Хинная кислота.

пота. Родственная ей капроновая кислота $CH_3(CH_2)_4COOH$ входит в состав козьего масла. В корнях растения валерианы содержится некоторое количество изовалериановой кислоты $(CH_3)_2CH—CH_2COOH$ — её можно выделить, обработав высушенные корни растения перегретым водяным паром.
Высшие кислоты, например стеариновая $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ и пальмитиновая $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, впервые выделенная из пальмового масла, представляют собой бесцветные твёрдые вещества, не растворимые в воде. Долгое время основным их источником были природные жиры, например свиное сало или говяжий жир. Сейчас эти кислоты получают и синтетически — каталитическим окислением углеводородов нефти. Практическое значение имеют главным образом натриевые соли этих кис-
лот — стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$ и пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$: они являются основными компонентами мыла.
В щавеле, а также в ревене, кислице, шпинате содержится щавелевая кислота HOOC—COOH. Эта простейшая двухосновная кислота — продукт распада некоторых аминокислот, например глицина. При нарушениях обмена веществ (в частности, при недостатке витамина B_{12}) в организме человека откладывается её малорастворимая кальциевая соль — оксалат кальция, это и есть так называемое оксалатное отложение солей. Янтарная кислота $HOOC—CH_2CH_2—COOH$ впервые была выделена алхимиками. Ещё Агрикола наблюдал при прокаливании янтаря образование похожего на соль белого налёта янтарной кислоты (*лат.* sal succini volatile — «летучая янтарная соль»).

трудно заживающие раны. Как вспоминал сотрудник Либиха Карл Фогт (1817—1895), у него на всю жизнь остался шрам на руке — результат «эксперимента», проведённого совместно с Либихом. И неудивительно — впоследствии обнаружилось, что безводная муравьиная кислота растворяет лаже капрон, найлон и прочие полимеры, которые не берут разбавленные растворы других кислот и щелочей.

Неожиданное применение муравьиная кислота нашла при изготовлении так называемых тяжёлых жидкостей — водных растворов, в которых не тонут даже камни. Такие жидкости нужны геологам для разделения минералов по плотности. Растворяя металлический таллий в 90-процентном растворе муравьиной кислоты, получают формиат таллия HCOOTl. Эта соль в твёрдом состоянии, может быть, и не рекордсмен по плотности, но её отличает исключительно высокая растворимость: в 100 г воды при комнатной температуре можно растворить 0,5 кг (!) формиата таллия. У насыщенного водного раствора плотность изменяется от 3,40 г/см^3 (при 20 °С) до 4,76 г/см^3 (при 90 °С). Ещё большая плотность у раствора смеси формиата таллия и малоната таллия — соли малоновой кислоты $CH_2(COOTl)_2$. При растворении этих солей (в пропорции 1 : 1 по массе) в минимальном количестве воды образуется жидкость с уникальной плотностью: 4,324 г/см^3 при 20 °С, а при 95 °С плотность раствора можно довести и до 5,0 г/см^3. В таком растворе плавают барит (тяжёлый шпат), кварц, корунд, малахит и даже гранит!

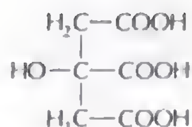
Муравьиная кислота обладает сильными бактерицидными свойствами. Поэтому её водные растворы используют как пищевой консервант, а парами дезинфицируют тару для продовольственных товаров (в том числе винные бочки), уничтожают пчелиных клешей. Слабый водно-спиртовой раствор муравьиной кислоты (муравьиный спирт) применяют в медицине для растираний.



Современный вид прибора для перегонки с водяным паром.

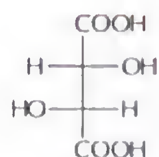
Многие карбоновые кислоты — например, яблочная, винная, лимонная, хинная — образуются в вакуолях клеток плодов при частичном окислении глюкозы и в результате некоторых других биохимических процессов. Плоды цитрусовых богаты лимонной кислотой: в мякоти апельсина её около 2%, в грейпфруте — до 3%, а в лимоне — 6%. Поэтому неудивительно, что впервые она была выделена Шееле в 1784 г. именно из лимонов. Подобный эксперимент можно проделать и в школьной лаборатории: нужно лимонный сок обработать известью, а продукт этой реакции — кальциевую соль отфильтровать и разложить серной кислотой. Образующаяся в результате лимонная

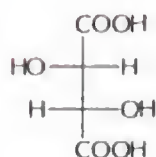
кислота переходит в раствор, который упаривают до начала кристаллизации. В зелёных яблоках, крыжовнике, плодах рябины содержатся не только
яблочная, хинная, но и другие органические кислоты.
В 1769 г. Шееле при действии серной кислотой на винный камень впервые получил винную кислоту НООС—СН(ОН)СН(ОН)—СООН. Впоследствии выяснилось, что винная кислота существует в виде трёх стереоизомеров. Два из них обладают одинаковыми физическими свойствами, а их молекулы представляют собой зеркальные отражения друг друга (оптические антиподы, или энантиомеры). Это так называемые *D*- и *L*-винные кислоты, а винный камень — соль *D*-формы.
Интересно, что энантиомерные винные кислоты образуют кристаллы, которые также являются зеркальными отражениями друг друга. Смесь равных количеств *D*- и *L*-винных кислот (рацемат) называется виноградной кислотой. А вот третья из винных

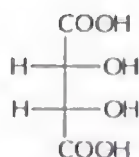


Лимонная кислота.



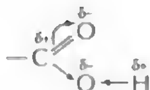






D-Винная кислота. *L*-Винная кислота. Мезовинная кислота.

Молекулы *D*- и *L*-винных кислот на плоскости представлены формулами Фишера, очень удобными для изображения пространственного строения оптических изомеров. Перекрестие линий обозначает углеродный атом. Горизонтальной линией показана связь углеродного атома с заместителями, расположенными над плоскостью чертежа, а вертикальной линией — с заместителями, находящимися под плоскостью чертежа.



Распределение электронной плотности в СООН-группе.



Функциональные производные уксусной кислоты — ацетамид и ацетонитрил.

кислот — мезовинная не относится к числу оптически активных веществ. Гомологом щавелевой кислоты является адипиновая кислота $HOOC(CH_2)_4COOH$, которая получается окислением некоторых циклических соединений. Она входит в состав чистящих средств для удаления ржавчины, а также служит исходным веществом для производства полиамидных волокон (см. статью «Гиганты органического мира. Полимеры»).

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Хотя карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, карбоновые кислоты по свойствам сильно отличаются и от спиртов, и от карбонильных соединений. Взаимное влияние OH- и $>C=O$-групп приводит

к перераспределению электронной плотности. В результате атом водорода гидроксильной группы приобретает кислотные свойства, т. е. легко отщепляется при растворении кислоты в воде. Карбоновые кислоты изменяют окраску индикаторов и проявляют все свойства, характерные для растворов неорганических кислот.

Все одноосновные кислоты, не содержащие заместителей (например, муравьиная и уксусная), являются слабыми — лишь в незначительной степени диссоциированными на ионы. Силу кислоты можно изменить, введя в α-положение к функциональной группе атом галогена. Так, трихлоруксусная кислота, образующаяся при хлорировании уксусной кислоты $CH_3COOH+3Cl_2 \rightarrow CCl_3COOH+3HCl$, в водном растворе в значительной степени диссоциирует на ионы.

Карбоновые кислоты могут образовывать функциональные производные, при гидролизе которых вновь получаются исходные кислоты. Так, при действии на карбоновые кислоты хлорида и оксида фосфора(V) образуются, соответственно, хлорангидриды и ангидриды; при действии аммиака и аминов — амиды; спиртов — сложные эфиры.



Кристаллы монохлоруксусной кислоты $CH_2ClCOOH$.

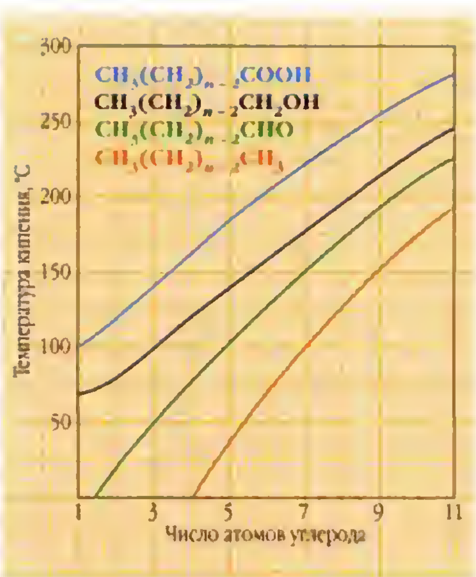
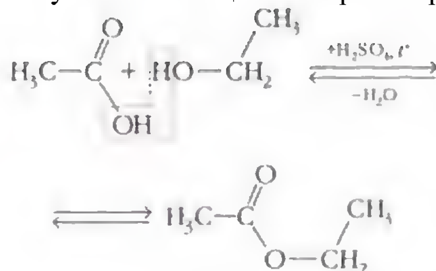


График зависимости температуры кипения алканов, спиртов, альдегидов и карбоновых кислот с неразветвлённой цепью от числа атомов углерода в молекуле.

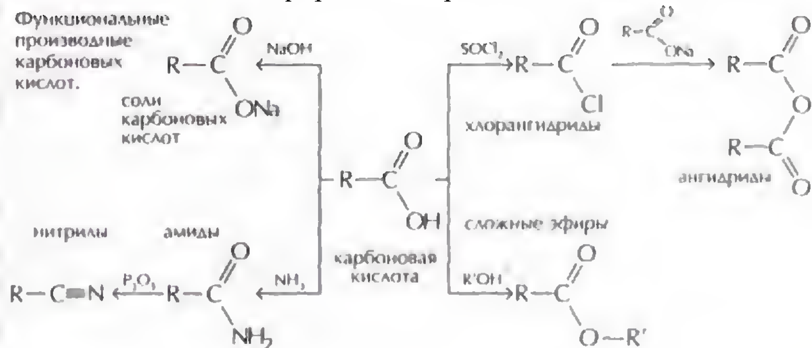
356

Реакция образования сложных эфиров носит название *этерификации* (от *греч.* «этер» — «эфир»). Обычно её проводят в присутствии минеральной кислоты, играющей роль катализатора. При нагревании сложный эфир (или вода, если эфир кипит при температуре выше 100 °С) отгоняется из реакционной смеси, и равновесие смещается вправо. Так, из уксусной кислоты и этилового спирта получают этилацетат — растворитель, входящий в состав многих видов клея:



$$H_3C-C(=O)-OH + HO-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons H_3C-C(=O)-O-CH_2-CH_3$$

Многие сложные эфиры представляют собой бесцветные жидкости с приятным запахом. Так, изоамилацетат пахнет грушей, этилбутират — ананасом, изоамилбутират — абрикосом, бензилацетат — жасмином, а этилформиат — ромом. Многие сложные эфиры используются в качестве



вкусовых добавок при изготовлении различных напитков, а также в парфюмерии. Особенно нежный запах у производных 2-фенилэтилового спирта: эфир этого спирта и фенилуксусной кислоты пахнет мёдом и гиацинтами. А аромат эфира муравьиной кислоты заставляет вспомнить благоухание букета роз и хризантем. В присутствии щёлочи сложные эфиры могут быть гидролизованы — разложены на

исходный спирт и соль карбоновой кислоты. При гидролизе жиров (сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот) образуются основные компоненты мыла — пальмитат и стеарат натрия,

НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

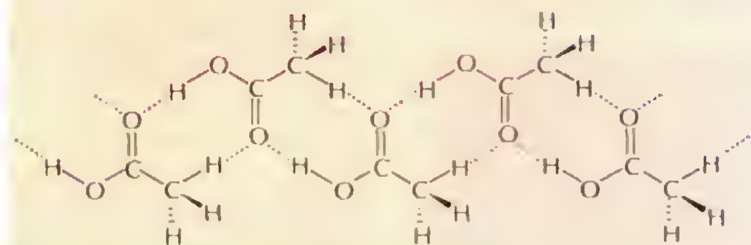
Формула кислоты	Название кислоты	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Название соли
$HCOOH$	Муравьиная	8	101	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	17	118	Ацетат
CH_3CH_2COOH	Пропионовая	−21	141	Пропионат
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Масляная	−5	164	Бутират
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Валериановая	−34	186	Валерат
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Капроновая	−1,5	205	Капронат
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Пальмитиновая	52,5	390	Пальмитат
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Стеариновая	71	232	Стеарат
$CH_2{=}CH{-}COOH$	Акриловая	13	142	Акрилат
цис-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Олеиновая	16	Разлагается	Олеат
$HOOC{-}COOH$	Щавелевая	189,5	Разлагается	Оксалат
$HOOC{-}CH_2{-}COOH$	Малоновая	136	Разлагается	Малонат
$HOOC{-}(CH_2)_2{-}COOH$	Янтарная	108	Разлагается	Сукцинат
$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$	Адипиновая	153	Разлагается	Адипинат
$HOOCCH_2{-}C(OH)(COOH){-}CH_2COOH$	Лимонная	153,5	Разлагается	Цитрат
$HOOC{-}CH(OH){-}CH_2COOH$	Яблочная	131	Разлагается	Малат
$HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH$	*D*-Винная	170	Разлагается	Тартрат

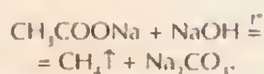
*Этилацетат— бесцветная нерастворимая в воде жидкость с приятным эфирным запахом ($t_{кип}$ =77,1 °С), смешивается с этиловым спиртом и другими органическими растворителями.

**Названия сложных эфиров образованы из названий соответствующих спиртов и кислот: этилацетат — эфир этилового спирта и уксусной кислоты (уксусноэтиловый эфир), изоамилформиат — эфир изоамилового спирта и муравьиной кислоты (муравьиноизоамиловый эфир).

ЛЕДЯНАЯ КИСЛОТА







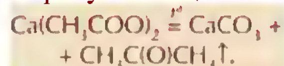
В уксусе, который образуется при прокисании вина, содержится около 5% уксусной кислоты (столовым уксусом называют 3—15-процентный раствор). Перегонкой такого уксуса получают уксусную эссенцию — раствор с концентрацией уже 70—80%. А чистая (100-процентная) уксусная

кислота выделяется в результате воздействия концентрированной серной кислоты на ацетаты: $CH_3COONa + H_2SO_4$ (конц.)= $CH_3COOH\uparrow + NaHSO_4$.
Такая чистая уксусная кислота, не содержащая воды, при охлаждении до 16,8 °С превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лёд. Вот почему её иногда называют ледяной.
Сходство не только внешнее: в кристаллах молекулы уксусной кислоты,



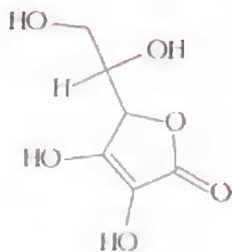
Жидкая при комнатной температуре ледяная уксусная кислота при охлаждении ниже 1 7 °С превращается в бесцветные кристаллы, действительно похожие на лёд.

подобно молекулам воды, образуют систему водородных связей. Межмолекулярное взаимодействие оказывается настолько прочным, что даже в парах уксусной кислоты содержатся не отдельные молекулы, а их агломераты.
Многие соли уксусной кислоты неустойчивы к нагреванию. Так, при разложении ацетата кальция образуется ацетон:



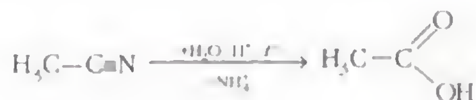
А при нагревании смеси ацетата натрия со щёлочью выделяется метан:
В течение многих столетий главным методом синтеза уксусной кислоты было брожение. Таким способом и сейчас производят пищевой уксус. А для производства сложных эфиров и искусственных волокон в качестве сырья используют кислоту, которая получается при каталитическом окислении углеводородов, например бутана:


$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CH_3—COOH + H_2O$.



Аскорбиновая кислота.

поэтому реакции щелочного гидролиза называют *омылением.*
Некоторые кислоты, содержащие не только карбоксильные, но и спиртовые группы (гидроксикислоты), способны образовывать внутренние циклические эфиры — лактоны. Примером такого соединения является аскорбиновая кислота (витамин С) -γ-лактон 2,3-*L*-дегидрогулоновой кислоты.
От других производных кислот несколько отличаются по строению
нитрилы: в них совсем нет кислорода. При гидролизе нитрилов также образуются кислоты, что и позволяет их считать производными карбоновых кислот:



Кроме карбоновых в природе существуют и другие органические кислоты, например серо- и фосфорсо-

держащие. К ним относятся такие биологически важные вещества, как ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота), РНК (рибонуклеиновая кислота). В их число входит и «молекулярный аккумулятор» АТФ (аденозинтрифосфорная кислота), которая в живых организмах выполняет функцию универсального переносчика энергии (см. статью «Жизнь и энергия»).

УЗНАВАЕМЫЕ ПО ЗАПАХУ. АМИНЫ

Своему широкому распространению в природе амины — органические соединения, включающие NH_2-группу, обязаны белкам: в аминокислотах, входящих в их состав, всегда содержится аминогруппа. Именно она наделяет белковую молекулу свойствами, обеспечивающими функцио-нирование живых организмов (см. статью «Азбука живой материи. Белки»). В природе низшие алифатические амины образуются при гниении белков. Например, запах тухлой рыбы обусловлен триметиламином, а 1,4-диаминобутан (путресцин, от *англ.* putrescence — «гниение») и 1,5-диаминопентан (кадаверин, от *лат.* cadaver — «труп») — действующие начала трупного запаха.

Амины были подробно изучены немецким учёным Августом Вильгельмом Гофманом, которого по праву считают основоположником химии аминов. Это направление химической науки в XIX в. развивалось особенно стремительно. Дело в том, что в 1834 г. немецкий химик Фридлиб Фердинанд Рунге (1795—1867) обнаружил в каменноугольной смоле анилин (фениламин) $C_6H_5NH_2$, который оказался ценным сырьём для синтеза красителей и лекарственных веществ. Производство анилиновых красителей стало интенсивно осваиваться после того, как русский химик Николай Николаевич Зинин открыл в 1842 г. способ восстановления нитросоединений в амины, используя в качестве восстановителя сульфид аммония. В 1845 г. Гофман усовершенствовал этот способ, заменив сульфид аммония более быстродействующим восстановителем — водородом в момент выделения, образующимся в реакциях металлов с кислотами.

Амины легко вступают в реакцию с кислотами с образованием солей алкиламмония. Эту особенность аминов заметил ещё французский химик Шарль Адольф Вюрц (1817—1884), назвав их «летучими органическими основаниями». Так, метиламин, подобно аммиаку, активно взаимодействует с соляной кислотой (донором H^+), превращаясь в катион: $CH_3NH_2+HCl=[CH_3NH_3]^+Cl^-$. Образующийся хлорид метиламмония представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде и по свойствам похожее на хлорид аммония NH_4Cl.

Подобно аммиаку, амины также обратимо реагируют с водой с образованием катионов аммония и



Август Вильгельм Гофман.



Электронное строение аминов напоминает строение аммиака — их характерной особенностью является наличие неподелённой электронной пары, которая и обусловливает основные свойства этих соединений.

$R{-}NH_2$ первичный амин

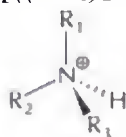
$R, R' > NH$ вторичный амин

$R'{-}N(R){-}R''$ третичный амин



Эту банку с диизопропиламином

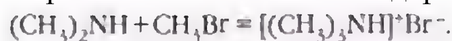
$((CH_3)_2CH)_2NH$ хранили неплотно закрытой рядом с соляной кислотой, и на её крышке вскоре выросла шапочка из кристаллов хлорида диизопропиламмония $[((CH_3)_2CH)_2NH_2]^+Cl^-$.



Атом азота в катионе, образующемся при реакции аммиака или аминов с водой, связан, как и в ионе аммония, с четырьмя атомами, расположенными в вершинах тетраэдра.
гидроксид-ионов: $CH_3NH_2+H_2O=CH_3NH_3^++OH^-$.

При взаимодействии большинства алифатических аминов с водой концентрация гидроксильных ионов возрастает настолько, что помещённый в раствор индикатор показывает щелочную среду.

При *алкилировании* (введении в органическую молекулу углеводородного радикала) первичных и вторичных аминов атомы водорода при азоте последовательно замещаются на различные группы:



При действии на алкиламмониевую соль щёлочью выделяется свободный амин:


$[(CH_3)_3NH]^+Br+KOH=(CH_3)_3N+KBr+H_2O$.

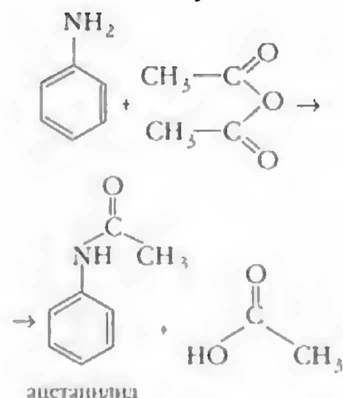
Конечным продуктом алкилирования является соль четвертичного аммониевого основания:



В живом организме четвертичные аммониевые соли играют важнейшую роль в передаче нервных импульсов.

В реакциях аминов с карбоновыми кислотами или их функциональными производными (ангидридами, хлорангидридами) образуются амиды — производные аммиака, в которых при атоме азота находится карбонильная группа >C=O .

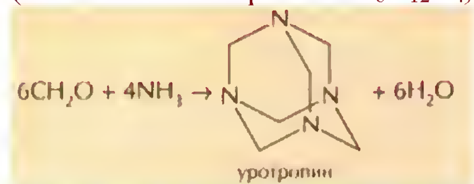
Ацилирование (введение ацильной группы RC(O)) анилина уксусным ангидридом приводит к ацетанилиду, который препятствует сворачиванию крови и поэтому называется антифибрином (от *лат.* fibra — «волокно»). Его производное -- *пара*-гидроксиацетанилид используется в медицине в качестве болеутоляющего и жаропонижающего средства парацетамола.



Амидная группа входит в состав таких необходимых для живых организмов соединений, как пептиды, белки, нуклеиновые кислоты (см. статьи «Азбука живой материи. Белки», «Хранитель наследственной информации. ДНК»),

УРОТРОПИН

В 1860 г. А. М. Бутлеров обнаружил, что взаимодействие водных растворов аммиака и формальдегида приводит к образованию белого кристаллического вещества — уротропина (гексаметилентетрамина $C_6H_{12}N_4$):



Атомы углерода и азота в молекуле уротропина расположены в пространстве так же, как атомы углерода в элементарной ячейке алмаза.

Это вещество используется как «сухое горючее» (так называемый твёрдый спирт), а также входит в состав некоторых лекарств.

ОТКУДА ВЗЯЛИСЬ ЦИКЛОАЛКАНЫ

С незапамятных времён человек пользуется дарами природы — разнообразными полезными веществами. Ценнейшие амбра и мускус, лимонное и мятное масло издавна входили в состав восточных благовоний. Лекарствами служили камфора, получаемая из листьев камфорного лавра, а также терпентиновое масло — из смолы хвойных деревьев...

Несмотря на известные до тонкостей способы выделения и применения подобных подарков природы, их состав и строение долго оставались неизвестными — ведь химии до становления как науки пришлось проделать долгий путь.

Состав и строение давно известных природных веществ были определены лишь в XIX в. И оказалось, что многие душистые вещества растительного и животного происхождения, лекарственные средства имеют в своём составе углеродные циклы.

РАЗНООБРАЗИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЦИКЛОВ

Как известно, углерод — основной элемент любого органического вещества. В отличие от подавляющего большинства элементов периодической системы, он обладает замечательной особенностью — способностью образовывать устойчивые циклические молекулы.

Среди соединений из двух элементов — углерода и водорода (углеводородов) — есть обширный класс веществ, циклические молекулы которых содержат только одинарные углерод-углеродные связи или одиночные кратные связи. Такие углеводороды и их многочисленные производные на-зываются алициклическими (от *греч.* «алифатос» — «жир» и «циклос» — «круг»).

Класс алициклических соединений делится на две большие группы: моноциклические и полициклические вещества. Молекулы соедине-



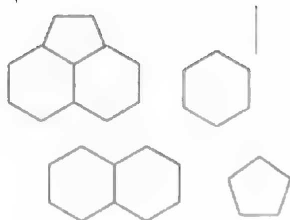
Сбор терпентина (скипидара).
Миниатюра из рукописи «Книги о простейших лечебных средствах» Платтеария Маттеуса. Середина XV в. Франция.

ний первой группы содержат один цикл, а второй — два и более цикла. Простейшие представители моноциклических соединений — циклоалканы и их производные.

В зависимости от количества атомов углерода в цикле все циклоалканы, в свою очередь, делятся на малые (3—4 атома углерода), средние (5—6 атомов), большие (7—12 атомов) и макроциклы (13 и более атомов).

ПРИРОДНЫЕ АЛИЦИКЛЫ

Как показывают экспериментальные данные, самые простые циклоалканы встречаются в природе достаточно редко и их основной источник — нефть некоторых месторождений. Благодаря исследованиям, проведённым в 70—80-х гг. XIX в. русскими химиками-органиками Феликсом Романовичем Вреденом (1841 — 1878) и Владимиром Васильевичем Марковниковым, выяснилось, что циклоалканы составляют существенную часть кавказских и прикарпатских нефтей, а



Некоторые алициклические углеводороды, входящие в состав природных нефтей.

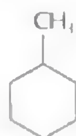
*Общая формула циклоалканов C_nH_{2n}. Они являются межклассовыми изомерами алкенов, имеющих такую же общую формулу.



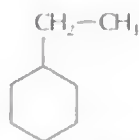
Владимир Васильевич Марковников.



Циклогексан.



Метилциклогексан.

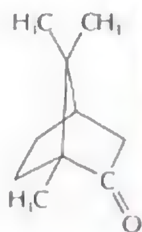


Этилциклогексан

также природных асфальтовых масел и битумных смол. Однако в основном это циклогексан и его гомологи, содержащие шестиатомный углеродный каркас.

В живой природе ситуация с распространённостью производных простых алициклов и полициклических соединений, выглядит иначе. В эфирных маслах — легколетучих веществах, выделяемых из цветов, листьев, плодов и иных частей растений, содержатся циклические терпены. К этой группе веществ относятся основные компоненты мятного и лимонного эфирных масел — ментол и лимонен, а также камфора, содержащаяся в листьях камфорного лавра.

Смолы деревьев хвойных пород (ели, сосны, пихты, кедра) — ещё один природный источник сложных алициклических соединений. Прежде всего, это терпены — непредельные углеводороды; составленные из нескольких фрагментов молекул изопрена. Сухой перегонкой из них издавна получали скипидар и канифоль. Изучение свойств соединений этой обширной группы связано с именем немецкого химика Отто Валлаха (1847—1931). Однако начальные сведения о строении наиболее известных бициклических терпенов (лимонена, α-пинена) были





Молекула камфоры состоит из двух циклопентановых фрагментов.





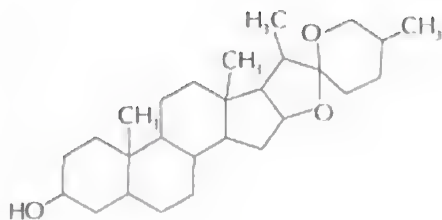
В растениях семейства паслёновых содержатся алициклические соединения сложного строения — сапонины.

получены русским химиком, учеником А. М. Бутлерова Егором Егоровичем Вагнером. В 1895 г. он предложил первые графические формулы для лимонена и α-пинена и доказал присутствие в молекулах этих веществ двойных связей, использовав качественную реакцию с водным раствором перманганата калия — так называемую реакцию Вагнера. Кроме того, учёный разработал промышленный способ выделения α-пинена из сосновых скипидаров.

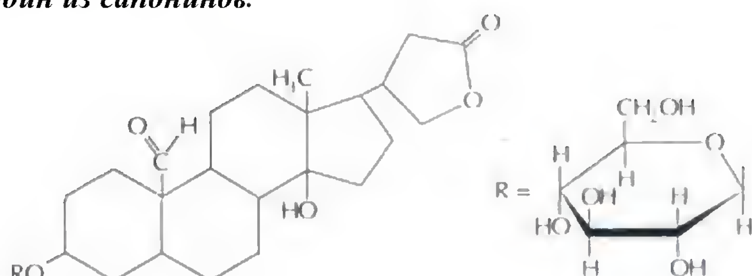
Соединения целого класса веществ растительного происхождения — сапонинов, содержащихся в представителях семейства паслёновых (паслёне, томатах, картофеле), основой своих молекул имеют необычные полициклические каркасы.

По строению ближайшими родственниками сапонинов можно считать сильнейшие растительные яды — сердечные гликозиды растений диги-

талиса (наперстянки) и тропической лианы строфанта.
Ядовитый сок строфанта использовался первобытными племенами при изготовлении отравленных стрел.
Животный мир тоже не обошёл своим вниманием всесильные угле-



Один из сапонинов.



Строфантин.

ТЕРПЕНЫ

К простейшим терпенам циклического строения относится лимонен $C_{10}H_{16}$ — он входит в состав лимонного и мятного масел. Однако главной составной частью мятного масла является спирт ментол $C_{10}H_{19}OH$ — производное углеводорода ментана (1-метил-4-изопропилциклогексана $C_{10}H_{20}$). Ментол — кристаллическое вещество с запахом мяты и приятным холодящим вкусом. В качестве ароматизатора его добавляют в зубные пасты, жевательные резинки. Кроме того, это действующее начало некоторых лекарственных препаратов, например валидола — раствора ментола в ментиловом эфире изовалериановой кислоты. Это лекарство снимает приступы стенокардии, расширяя кровеносные сосуды.



Терпены и их производные.

Лимонен. Ментан. Ментол. α-Пинен.

β-Каротин.

Витамин А.

Запах сосновой смолы обусловлен главным образом α-пиненом — бесцветной жидкостью, которая на воздухе окисляется, превращаясь в вязкое коричневое масло. В смеси с другими терпенами пинен входит в состав скипидара ($t_{кип}$=155—180 °С), который широко используется в быту в качестве растворителя. Для извлечения скипидара сосновую смолу обрабатывают перегретым (т. е. нагретым до температуры выше 100 °С) водяным паром.

К политерпенам относятся каротины — группа природных красителей жёлтого, оранжевого и красного цветов. Каротины придают окраску моркови, перцу, а также сливочному маслу. При расщеплении каротинов в организме человека образуется витамин А.

Холестерин.

Тестостерон, мужской половой гормон.

Кортизон, гормон коры надпочечников.

Эстрон, женский половой гормон.

Мускон, действующее начало мускуса.

родные циклы, правда, здесь разнообразия меньше. Холестерин — родоначальник алициклических веществ животного происхождения — содержит в молекуле тетрациклический углеродный каркас, состоящий из трёх циклогексановых и одного циклопентанового блоков.

В организмах животных из холестерина синтезируются незаменимые для них желчные кислоты и гормоны, а также витамины группы D.

Соединениями такого типа в основном и ограничивается присутствие алициклов в животных организмах. Но иногда и здесь природа преподносит изящные молекулярные сюрпризы. Изучая строение веществ, входящих в состав мускуса, швейцарский химик Леопольд Стефан Ружичка (1887—1976) установил, что действующее начало этого благовония — 15-атомный алициклический кетон мускон.

Огромный вклад в изучение строения и разработку методов синтеза этих важнейших природных соединений внесли немецкий химик-синтетик Адольф Фридрих Бутенандт (1903—1995) и Л. С. Ружичка. В 1935 г. учёные впервые синтезировали из холестерина половой гормон человека — тестостерон. Современные методы органического синтеза позволяют синтезировать природные алициклические соединения практически любой сложности.

МОЛЕКУЛЫ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ



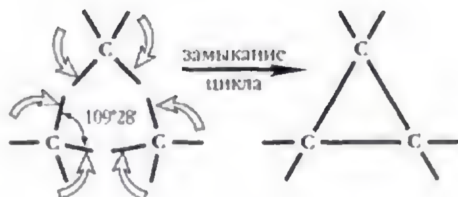
Адольф Байер.

Простые алициклические углеводороды (циклопропан, циклобутан, циклопентан и циклогексан) были получены лишь во второй половине XIX в. К тому времени А. М. Бутлеров уже сформулировал теорию химического строения, Ф. А Кекуле выдвинул постулаты о четырёхвалентности углерода в органических соединениях и возможности существования циклических молекул, а Я. Х. Вант-Гофф предложил тетраэдрическую модель молекулы метана и ввёл понятие о тетраэдрическом окружении атома углерода в соединениях с одинарными углеродными связями.

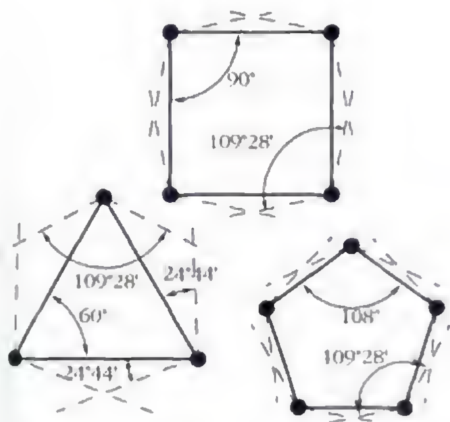
Используя достижения теоретической органической химии, выдающийся немецкий учёный Адольф Байер, изучавший свойства алициклов, в 1885 г. разработал первую теорию строения молекул этих соединений. В основу теории напряжения в углеродных циклах, как назвал её сам Байер, была положена зависимость устойчивости алицикла к разрушению от величин валентных углов (углов между валентными связями) внутри циклической молекулы. При этом углеродные циклы считались плоскими правильными многоугольниками.

Байер рассуждал так: величина валентного угла у «ненапряжённого» тетраэдрического атома углерода равна 109°28', а при образовании молекул циклоалканов происходит «насильственное» сжатие или расширение валентных углов до вели-

чин, необходимых для замыкания циклов:



Величину отклонения от тетраэдрического валентного угла в расчёте на одну валентность Байер назвал *напряжением* в цикле. Геометрия углеродных каркасов простых алициклов учёному представлялась следующим образом.



Напряжения в циклах Байер вычислял так: для циклопропана (109°28'-60°):2=24°44', для циклобутана (109°28'-90°):2=9°44'. На основе первой теории строения алициклических углеводородов был сделан расчёт деформации тетраэдрических валентных углов в циклах:

Углеводороды C_nH_{2n}	Углы между связями	Искажение тетраэдрического угла
Циклопропан	60°	+24°44'
Циклобутан	90°	+9°44'
Циклопентан	108°	+0°44'
Циклогексан	120°	−5°16'

Байеровская теория устанавливала прямую связь деформаций валентных углов с напряжением в циклах и их устойчивостью к размыканию углеродной цепи. Чем больше угол искажения, тем более напряжённой и, следовательно, менее устойчивой оказывается алициклическая молекула.

Таким образом, согласно этой теории, самые напряжённые и неустойчивые — трёх- и четырёхатомные циклопропан и циклобутан, а наименее напряжённые и самые стойкие к разрушению цикла — циклопентан и циклогексан.

Теория напряжения объясняла экспериментальные данные о свойствах малых и средних циклов. Однако она не могла обосновать поразительную устойчивость больших и макроциклов. (Самый большой из полученных циклов имеет состав $C_{288}H_{576}$ и называется циклооктаоктаконтадиктан.)

По Байеру выходило, что после циклогексана в гомологическом ряду алициклов с увеличением числа атомов углерода должно расти напряжение в циклической молекуле, а её устойчивость — снижаться до полной невозможности существования. Но, например, алициклический кетон циклогептадеканон с 17 атомами углерода в цикле выдерживает нагревание до 400 °С и не разрушается.

Эти факты были хорошо известны и самому Байеру, но ему так и не удалось модернизировать и развить свою теорию.

Только в начале XX в. установили, что шестиатомные и большие циклы могут существовать совсем без напряжения, а четырёх- и пятиатомные — с минимально возможным напряжением. В основу этого вывода легло представление о неплоских циклических молекулах и возможности их существования в разных удобных и легко изменяющихся пространственных формах — конформациях (от *лат.* conformatio — «форма», «расположение»), или конформерах.

Только один цикл оказался неспособным снять с себя лишнее напряжение — треугольный циклопропан. Байеровское напряжение в молекуле этого соединения так велико, что валентные углерод-углеродные связи из-за взаимного отталкивания электронных облаков изгибаются, принимая дугообразную форму, а сами

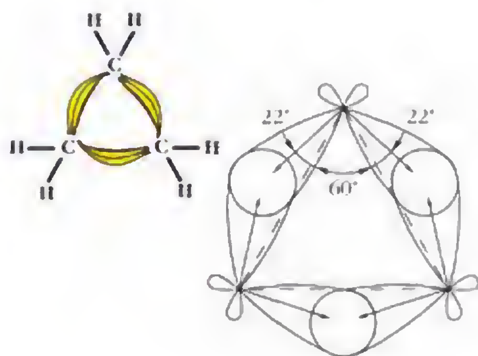


Устойчивая конформация молекулы циклооктана.



Конформационные превращения циклогексана.

электронные облака становятся похожими на рогалики или бананы:



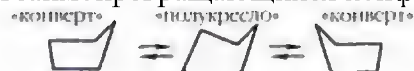
Такие углеродные связи были образно названы учёными банановыми. Столь необычная структура молекулы циклопропана свела бы с ума творцов классической теории строения органических соединений!

В отличие от своего младшего гомолога, циклобутан снимает напряжение не «раздуваясь», а принимая конформацию, которую химики называют «лодкой»:



Эта пространственная форма у него одна-единственная.

Немного свободнее чувствует себя пятиатомная молекула циклопентана, существуя в двух взаимопревращающихся конформациях конверта и полукресла:



Шестиатомный циклогексан также может принимать различные конформации:



Среди конформаций циклопентана и циклогексана есть более и менее «удобные». Так, молекула циклопентана «предпочитает» форму конверта (99% всех молекул при комнатной температуре), а циклогексана — форму кресла (99,9% молекул). При этом «конверт» для циклопентана и «кресло» для циклогексана — основные, самые устойчивые конформации, а «полукресло» и «ванна» — переходные.

Превращения конформеров друг в друга происходят не сразу, а через ряд промежуточных состояний. Например, циклогексановое «кресло» (1) сначала переходит в неустойчивую форму полукресла (2), которая очень быстро превращается в промежуточную твист-конформацию (3), образующую затем циклогексановую «ванну» (4). Переход «ванны» в «кресло» (7) осуществляется в обратном порядке через твист-конформацию (5) и «полукресло» (6):

В отличие от самого стойкого циклогексанового «кресла», конформации полукресла, твист-формы и ванны — это подвижные, мимолётные состояния молекулы. Из них наиболее жизнеспособны твист-формы, но и они существенно напряжённее и менее устойчивы, чем «кресло».

Взаимные превращения конформаций происходят с невероятной быстротой. У циклогексана переходы «кресла» в «ванну», и наоборот, совершаются со скоростью миллион раз в секунду! Для осуществления таких метаморфоз вполне достаточно энергии теплового движения молекул. Другой источник взаимного превращения конформеров — особый вид напряжения, которое называется торсионным (от *англ.* torsion — «пружина»). Оно связано со взаимным отталкиванием электронных облаков атомов водорода в незамещённых циклах и заместителей — в гомологах:



Молекулы средних циклов словно танцуют «тепловой менуэт», застывая на мгновение в классических вычурных позах, предписанных природой.

При дальнейшем увеличении числа атомов углерода в молекулах и переходе от средних к большим алициклам разнообразие основных конформа-

ций, подвижных и переходных форм существенно возрастает. Так, у циклогептана число относительно устойчивых конформеров равно трём, а у циклооктана — уже семи:



Переходные твист-формы у этих больших циклов образуются в соответствии с теми же принципами, что и у циклогексана, и выглядят так:

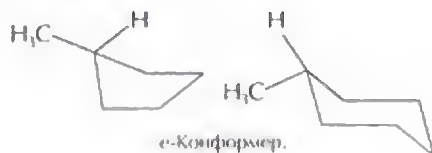


Ещё более изящными конформациями обладают бициклические молекулы. В них каждый фрагмент углеродного каркаса принимает самые удобные и ненапряжённые для него формы. Например, для соединений, содержащих два пятиатомных цикла, наиболее устойчивым будет конформер, в котором каждый из фрагментов существует в форме циклопентанового конверта:

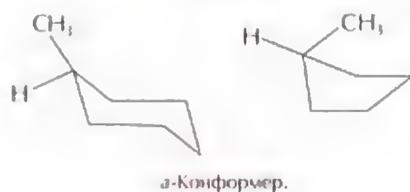


Сочетание в одной молекуле пяти- и шестиатомных циклов приводит к конформациям типа конверт — кресло и конверт — ванна:





е-Конформер.



а-Конформер.

У циклобутана, циклопентана и циклогексана имеется только одна стабильная конформация (соответственно, «лодка», «конверт», «кресло»). Но с появлением в циклах заместителя, например метила, число конформаций удваивается и появляются две «лодки», два «конверта» и два «кресла», отличных друг от друга. Это связано с тем, что при переходе из одной устойчивой формы в другую у данных алициклов меняется пространственная ориентация заместителя относительно плоскости углеродного каркаса. Он может находиться или в плоскости «экватора» молекулы, или в направлении, перпендикулярном к ней. Такие пары конформеров получили названия *экваториальных* (*е*-) и *аксиальных* (*а*-).

Таким образом, современная теория строения алициклических соединений, выросшая из байеровской теории напряжения, представляет углеродные циклы не статичными плоскими многоугольниками, а изящными пространственными фигурами.

РУКОТВОРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЦИКЛЫ

Вторая половина XIX столетия для молодой органической химии оказалась периодом, с одной стороны, становления её теоретических основ, а с другой — совершенствования экспериментального мастерства исследователей. Именно тогда родилось новое направление в этой области химического знания — органический синтез, основной задачей которого стало изучение синтетических методов получения различных

органических веществ. Именно благодаря усилиям химиков-синтетиков конца XIX — первой половины XX столетия были созданы классические общие методы синтеза простых алициклов и их различных производных.

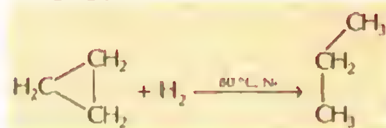
Одним из универсальных лабораторных способов получения циклоалканов и их гомологов является действие металлического натрия или цинковой пыли в неполярном растворителе на дибромалканы, не содержа-

ХИМИЧЕСКИЕ ПОРТРЕТЫ АЛИЦИКЛОВ

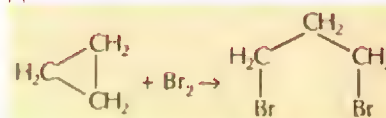
Первооткрыватели циклоалканов сразу отметили разницу в химическом поведении малых и средних углеродных циклов. Отталкиваясь от этих различий в свойствах и пытаясь их обосновать теоретически, А. Байер создал учение о внутренних напряжениях в циклических молекулах.

При обычных условиях (t=20 °С, p=1 атм) малые циклоалканы существуют в виде газов, средние — легколетучих жидкостей, а большие — как вязкие нелетучие масла. Будучи веществами с практически неполярными молекулами, все они не растворимы в воде.

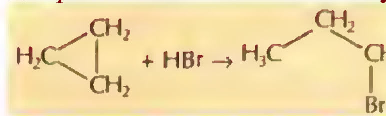
Наиболее напряжённый из циклоалканов — циклопропан: из-за отталкивания электронных облаков его буквально распирает изнутри. Он раскрывается с разрывом углерод-углеродных связей в цикле при любом химическом воздействии. Вещества, которые реагируют с циклопропаном, вступают с ним в реакции присоединения, сопровождающиеся раскрытием его углеродного цикла. Водород гидрирует самый младший алицикл уже при температуре 80 °С, превращая его в линейный пропан:



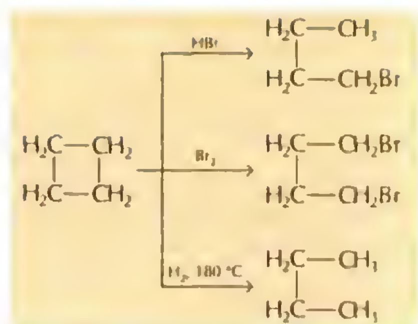
Агрессивные хлор и бром моментально разрушают хрупкий и напряжённый цикл, образуя дигалогеналканы:



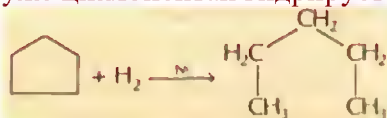
Хлоро- и бромоводород взаимодействуют с циклопропаном так, будто они встретились со старым добрым алкеном. Их молекулы внедряются в углеродный цикл, вызывая его раскрытие:



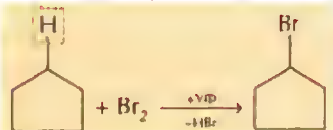
Ближайший гомолог циклопропана — циклобутан по характеру очень на него похож. Его «химическую душу» так же одолевает тяга к присоединению, хотя раскрывается он не столь охотно — в его молекуле меньше внутренних напряжений:



При переходе к средним циклам, молекулы которых обладают наибольшей устойчивостью и максимальными возможностями снятия напряжения, «мотив» присоединения в химических реакциях довольно резко сменяется тенденцией к замещению атомов водорода при углеродных каркасах. Так, уже циклопентан гидрируется с большим трудом при t=300 °C:



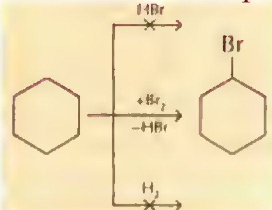
Хлоро- и бромоводород на него вообще не действуют. Зато галогены — хлор и бром «откусывают» от пяти-
атомного цикла атомы водорода, занимая их место:



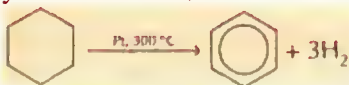
Такой тип превращения называется замещением и характерен для алканов.

Тема раскрытия цикла совсем угасает в «химической душе» самого стойкого в алициклическом семействе — циклогексана. Обычные окислители на циклогексан не действуют. Его молекула настолько устойчива, что выдерживает нагревание до 600 °C — разрушительное для большинства органических веществ. Циклогексан — «патриарх» алициклического сообщества — проявляет инертность и химическое благородство алканов.

Аля него характерны только реакции замещения по радикальному механизму. При этом шестиатомный каркас молекулы всегда сохраняется:

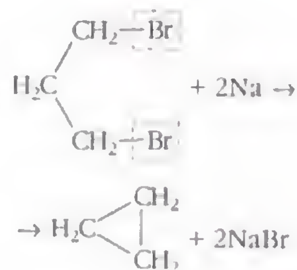


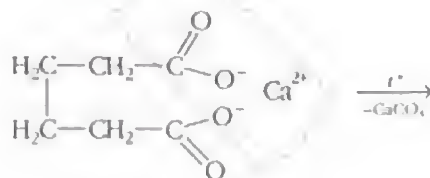
Однако циклогексан способен к каталитическому дегидрированию, превращаясь в ещё более устойчивый цикл — бензол:

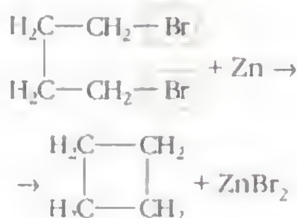


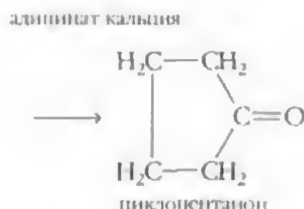
Ближайшие старшие гомологи циклогексана (циклогептан и циклооктан) сохраняют благородный характер алициклического «патриарха», упорно не раскрывая своих циклов.

щие атомы галогена у соседних атомов углерода::









При этом атомы металла отрывают атомы брома от молекулы дибромалкана, что даёт углеродному циклу возможность замкнуться. Таким способом, в принципе, можно получить любой циклоалкан или его гомолог, взяв в качестве исходного вещества дибромалкан определённого строения.

Эта реакция по типу превращения является конструктивным процессом, приводящим к построению циклического углеродного каркаса молекулы. По сути она представляет собой внутримолекулярную реакцию Вюрца (см. статью «Элементоорганическая химия. Углерод + ...»).

Одним из необычных, но оказавшимся весьма важным способом получения алициклических соединений стала реакция, предложенная виртуозом органического синтеза первой половины XX в. — швейцарским химиком-органиком Леопольдом Стефаном Ружичкой. Она позволяла получать алициклические кетоны с числом атомов углерода в кольце от 5 до 34.

Учёный занимался этой проблемой 14 лет и в итоге обнаружил, что при сухой перегонке кальциевых солей дикарбоновых кислот происходит отщепление карбоната кальция, а остаток дикарбоновой кислоты замыкается «сам на себя», превращаясь в

молекулу алициклического кетона. Так из кальциевой соли адипиновой кислоты в одну стадию был получен циклопентанон:

Таким способом швейцарский химик получил все алициклические кетоны, содержащие в кольцах от 5 до 10 атомов углерода. Высшие же кетоны этим синтетическим методом получить не удавалось. Однако пытливый ум выдающегося учёного привёл его к макроциклическим кетонам. Заменив кальциевые соли на соли тория, Ружичка освоил способы синтеза всех алициклических кетонов с числом атомов углерода в кольце от 10 до 34. Ему также удалось стать первооткрывателем синтетических аналогов природного мускуса, его действующего начала — мускона и цибетона.

Но возможности органического синтеза далеко не исчерпываются превращениями ациклических соединений в алициклические.

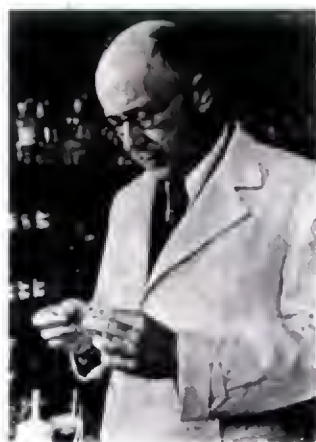
В начале XX в. русский химик Николай Яковлевич Демьянов (1861 — 1938) открыл группу реакций, которые позволяли превращать один углеродный цикл в другой (перегруппировки Демьянова). Действуя на алициклические первичные и вторичные амины азотистой кислотой, учёный обнаружил, что углеродные



«Разозлённая, извивающаяся углеродная змея, в припадке ярости, жёстко и необратимо закусывает свой хвост» — так необычно описал Ф. А. Кекуле образование циклических углеродных соединений.

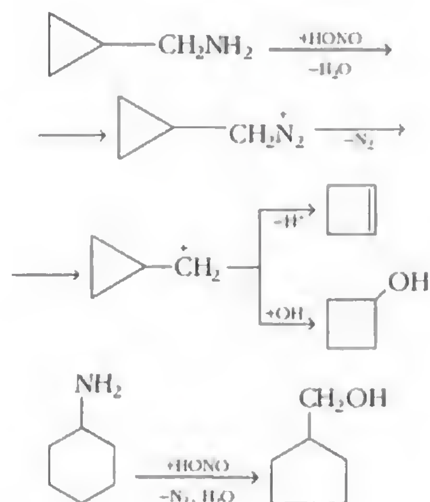


Шарль Адольф Вюрц.



Леопольд Стефан Ружичка.

кольца при этом могут сжиматься или наоборот расширяться:



Кроме перегруппировок Демьянова существует ещё несколько десятков подобных реакций. Почти все они носят имена известных химиков, например, таких, как Гофман. Перегруппировки занимают достойное место среди методов органического синтеза, они взяты на вооружение для практического использования как реакции, позволяющие модифицировать углеродный каркас молекулы и получать из более доступных менее распространённые и дефицитные соединения.

Таким образом, приёмы и методы органического синтеза, разработанные несколькими поколениями химиков-органиков, сделали многие углеродные циклические соединения из природных и во многих случаях редких — рукотворными и доступными.

СЛУЧАЙНОЕ ОТКРЫТИЕ МАЙКЛА ФАРАДЕЯ. АРОМАТИЧНОСТЬ



Майкл Фарадей.

Среди 18 миллионов известных на сегодняшний день органических соединений немного найдётся таких, которые повлияли бы на развитие органической химии сильнее, чем бензол. Полученный впервые в 1825 г., он более века был постоянной головной болью химиков. Сначала не могли понять, как выглядит молекула бензола. Потом десятилетиями пытались объяснить его уникальные свойства. Только за сто лет, прошедших после открытия этого соединения, опубликовано около 1300 посвящённых ему статей. Для объяснения его строения и свойств было выдвинуто множество теорий, большинство из которых не выдержали испытания временем и известны лишь историкам химии. Ожесточённые споры вокруг бензола оставили след в теории строения органических соединений, в немалой

степени способствуя её развитию. Бензол необходим не только теоретикам, но и практикам: из него делают красители, лекарственные препараты, взрывчатые вещества. И хотя непрофессионалам практически не приходится иметь дело с этим знаменитым соединением в чистом виде, его производные — аспирин, ванилин, эфедрин и многие другие — прочно вошли в нашу повседневную жизнь.

ОТКРЫТИЕ МАЙКЛА ФАРАДЕЯ

Открыть бензол, как это нередко бывает, помог случай. Начиная с 10-х гг. XIX в. в Лондоне для освещения улиц в фонарях стали использовать светильный газ. Его получали сухой перегонкой каменного угля и хранили под давлением в герметических ёмкостях. При этом в сосудах накапливалась неизвестная жидкость, особенно

обильно — в холодную погоду. Фарадей начал изучать её и 18 мая 1825 г. выделил соединение, которое кипело при 80 °С. Учёный очистил его вымораживанием: при температуре 7 °С вещество превращалось в белую кристаллическую массу, тогда как все примеси оставались жидкими. К началу июня Фарадей провёл элементный анализ нового соединения и определил, что оно содержит углерод и водород в соотношении 11,4:1. Полученные Фарадеем данные практически соответствуют установленным современными учёными характеристикам бензола: он кипит при 80,1 °С, затвердевает при 5,53 °С и имеет соотношение С:Н=11,9:1.

Пользуясь относительными атомными массами Дальтона (Н=1, С=6), Фарадей приписал полученному им соединению неверную формулу C_2H, назвав его «bicarburet of hydrogen», т. е. «двууглеродистым водородом». Однако вскоре шведский химик Якоб Берцелиус опубликовал уточнённую таблицу атомных масс элементов (Н=1, С=12,26), в соответствии с которой открытый Фарадеем углеводород должен был иметь простейшую формулу СН. Истинную формулу этого соединения C_6H_6 установили уже после того, как удалось определить его молекулярную массу.



БЕНЗОЛ ПОЛУЧАЕТ ИМЯ

В 1832 г. Юстус Либих заинтересовался химическими свойствами «горькоминдального масла» (бензальдегида, C_6H_5CHO). Это было сравнительно доступное органическое вещество, а в то время химики изучали только такие соединения, которые легко можно выделить из природных источников. При действии галогенов на миндальное масло Либих получил бензоилхлорид C_6H_5COCl и бензоилбромид C_6H_5COBr. Реакция любого из этих соединений с водой давала хорошо известную бензойную кислоту $C_6H_5CO—OH$: $C_6H_5COBr+H_2O \rightarrow C_6H_5OOH+HBr$.

Либих выделил и другие производные бензальдегида. И во всех превращениях сохранялась неизменной группировка атомов состава C_7H_5O. Эту группировку — радикал бензойной кислоты Либих назвал бензоилом.

Вскоре немецкий химик Эйльхард Мичерлих (1794—1863), нагревая бензойную кислоту с негашёной известью (CaO), получил жидкость со специфическим неприятным запахом, которая оказалась тождественной «двууглеродистому водороду» Фарадея. При нагревании бензойная кислота подверглась декарбоксилированию (от *лат.* приставки de-, означающей «отделение», «удаление», carbo [carbonis] — «уголь» и oxygenium — «кислород»), т. е. произошло отщепление диоксида углерода: $C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_6 + CO_2$, который в ходе реакции связывался известью. Мичерлих правильно определил формулу углеводорода — C_6H_6 и окрестил его бензином (benzin). Либих счёл это название неудачным, так как суффикс *-ин* имелся в названиях многих азотсодержащих соединений — органических (среди них много алкалоидов, например стрихнин, кофеин, хинин) и неорганических (гидразин). Исходя из маслянистого характера жидкости, Либих предложил своё название, с суффиксом *-ол* (от *лат.* oleum — «масло»). Вряд ли оно было удачнее: этот суффикс обычно указывает на принадлежность соединения



Газовый фонарь.



Эйльхард Мичерлих.

к спиртам (этанол, бутанол и т. д.). Однако слово «бензол» прижилось — правда, только в немецком и русском языках. Англичане и американцы, например, называют этот углеводород «бензин» (benzene).

ИСТОРИЯ С КОЛЬЦОМ

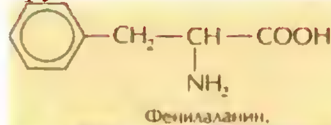
Судя по формуле, бензол — сильно ненасыщенное соединение: по сравнению с насыщенным углеводородом гексаном C_6H_{14}, ему «не хватает» вось-

ОТ ЯВЫ ДО БЕНЗОЛА

В названиях «бензол», «бензойная кислота», «бензальдегид» один и тот же корень «бенз». История его происхождения очень интересна. В Юго-Восточной Азии, на островах Ява и Суматра растёт дерево, которое выделяет красно-коричневую смолу. Её горение сопровождается приятным запахом. В Средние века арабские торговцы стали вывозить эту смолу для продажи в Европу. Сами купцы называли её яванским ладаном; по-арабски это звучало как «лубан джави» — ладан из Явы.

Европейцам первый слог «лу» напоминал артикли «la» и «le» в итальянском и французском языках. Поэтому они стали называть это вещество «лу банджави», а потом, отбросив мнимый «артикль», — «банджави». Позднее слово произносили и как «бенджами», и как «бенджоин», а примерно с середины XVII в. — как «бензоин».

В то время как группа атомов C_6H_5CO была названа бензоилом, остатку C_6H_5 досталось имя фенила (оба названия используются и сейчас). Слово «фенил» ведёт происхождение от ещё одной попытки «переименовать» либиховский бензол. В 1835 г. французский химик Огюст Лоран (1807—1853) предложил для углеводорода C_6H_6 название «фен» (от *греч.* «фено» — «освещаю»). И хотя бензол действительно горит ярким пламенем, это название не прижилось. Однако оно «прилипло» ко многим органическим соединениям — фенолу, фенантрену, фенилаланину, а также ко множеству других соединений, содержащих группу C_6H_5.





Бензойная кислота содержится во многих плодах; её особенно много в ягодах брусники и клюквы.



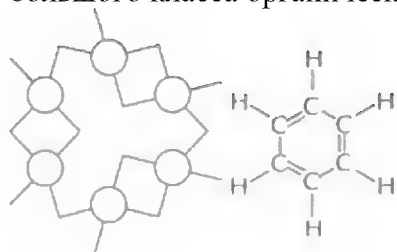


ми атомов водорода! Однако, несмотря на это, для бензола и родственных ему ароматических соединений реакции присоединения («насыщения» атомов углерода) нехарактерны. Так, он не обесцвечивает бромную воду, тогда как соединения C_6H_6 со структурой $CH_2{=}CH{—}C{\equiv}C{—}CH{=}CH_2$ и подобные им реагируют с ней мгновенно. «Насытить» молекулу бензола атомами водорода или галогена удаётся с большим трудом. Например, реакция с хлором $C_6H_6+3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$ идёт только при интенсивном ультрафиолетовом облучении смеси, а водород присоединяется под давлением и при нагревании в присутствии катализаторов, образуя циклогексан C_6H_{12}.

В то же время, в бензоле и других ароматических соединениях атомы водорода сравнительно легко замещаются на различные атомы и группы. Так, при нитровании атомы водорода замещаются на нитрогруппы NO_2, при сульфировании — на группы SO_3H, при галогенировании в присутствии катализаторов — на атомы галогенов, при алкилировании (также в присутствии катализаторов) — на алкильные группы (реакция Фриделя — Крафтса, например $C_6H_6+C_2H_5Cl \rightarrow C_6H_5{—}C_2H_5+HCl$).

Основываясь на этих и других экспериментальных данных, многие исследователи в середине XIX в. высказывали самые разные предположения о структуре молекулы бензола. Наибольшего успеха достиг немец-
кий химик Фридрих Август Кекуле. Он пришёл к выводу, что любой атом углерода в органических соединениях обладает четырьмя «единицами сродства» (т. е. четырёхвалентен), а каждый атом водорода — одной. В 1865 г. Кекуле представил Парижскому химическому обществу формулу бензола в виде циклической структуры. Кружками он обозначил атомы углерода, а черточками — валентные связи между ними.

В том же году Кекуле предложил молекулу бензола в виде шестиугольника, назвав его бензольным кольцом (или ядром). В итоге эмпирическая формула C_6H_6 превратилась в графическую, а химическая наука обогатилась важнейшим открытием. С его помощью удалось выяснить строение большого класса органических соединений, а также возможности их химических превращений.



Первоначальное представление Кекуле о строении молекулы бензола.

ОТКРЫТИЕ ВО СНЕ

Сам Кекуле уверял, что структура бензольного кольца приснилась ему, когда он отдыхал в кресле перед камином. Ровно через 25 лет после этого открытия, когда немецкие химики отмечали «Праздник бензола», учёный так описывал рождение знаменитой формулы:

«...Моя лаборатория находилась в переулочке и даже днём в ней царил полумрак. Для химика, который проводит целые дни в лаборатории, это не было помехой. Я занимался работой над своим „Учебником", но что-то мне мешало, и мои мысли где-то витали. Я повернул кресло к камину и задремал. Атомы принялись танцевать перед моими глазами. На этот раз маленькие группы держались скромно на втором плане. Мой взор, обострённый от повторения одних и тех же образов, обратился скоро к более крупным фигурам различной формы. Длинные нити очень часто сближались и свёртывались в трубку, напоминая двух змей. Но что это? Одна из них вцепилась в собственный хвост, продолжая насмешливо кружиться перед моими глазами. Я внезапно пробудился и на этот раз провёл остаток ночи, чтобы изучить следствия из моей гипотезы».

Вроде бы всё просто. Однако это лишь кажущаяся простота. Кому ещё могут присниться атомы, кружащиеся в танце, как не человеку, длительное время упорно и мучительно размышляющему над связанной с ними проблемой. Открытию Кекуле предшествовала изнурительная научная работа; многие годы он спал по три-четыре часа в сутки. (Он вспоминал: «Одна ночь, проведённая без сна, была не в счёт. Только две или три ночи подряд без сна я считал своей заслугой».) Неудивительно, что именно во время краткого отдыха и произошло важное открытие.

«ОБЕЗЬЯНИЙ БЕНЗОЛ»

В сентябре 1886 г. в Берлине проходил съезд естествоиспытателей, к которому приурочили издание журнала, пародирующего самый известный химический журнал того времени — «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft» («Доклады Немецкого химического общества»). На обложке

вместо слова «Deutschen» было напечатано «Durstigen», что превращало название в «Доклады жаждущего химического общества», иначе говоря, «общества химиков — любителей выпить».
Шутки шутками, но в журнале была опубликована статья «находчивого» господина Финдига «К вопросу о строении бензола», которая фактически предвосхитила теорию Тиле — принцип «остаточных» валентностей у атомов углерода, соединённых двойными связями. «Различные научные дисциплины, — писал автор, — должны помогать друг другу. Я обнаружил, что зоология может оказаться прекраснейшим вспомогательным средством для понимания поведения атома углерода. Подобно тому как атом углерода обладает четырьмя единицами химического сродства (валентностями), представители семейства четвероруких имеют четыре конечности, которыми они захватывают разные предметы и могут сцепляться друг с другом. Вообразим теперь группу из шести представителей этого семейства, например *Macacus cynocephalus*, которые сцепились попеременно то одной, то двумя конечностями... образовав кольцо, и мы получим аналогию с шестиугольником бензола, по Кекуле.
Но ведь вышеназванные макаки, кроме четырёх конечностей имеют и пятый хватательный орган, а именно хвостовой придаток. Если принять во внимание наличие хвоста, шесть индивидуумов можно связать в кольцо и другим способом. Так получается следующая картина... Кажется в высшей степени вероятным, что имеется полная аналогия между *Macacus cynocephalus* и атомом углерода. В таком случае у каждого С-атома тоже есть хвост, который хотя и не является нормальной валентностью, всё же может участвовать в связи. Как только в игру вступает этот придаток, который я назову «хвостовым остаточным сродством», образуется вторая форма кекулевского шестиугольника, отличная от первой...»
Итак, три конечности каждой обезьяны образуют чередующиеся простые и двойные связи, четвёртая нужна для связывания шести одновалентных
остатков (например, атомов водорода), а хвосты выступают в роли трёх дополнительных связей — всё в точном соответствии с теорией Тиле, но высказано на 13 лет раньше!



Август Кекуле. Карикатура из «Книги великих химиков», т.2. Издание 1929 г.


BERICHTE

DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

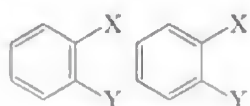
BERLIN.

Титульный лист журнала «Доклады Немецкого химического общества» 1886 г.

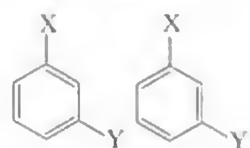


БЕНЗОЛ — ОДИН, СТРУКТУР — МНОЖЕСТВО

Формула Кекуле объясняла многие свойства бензола и других ароматических соединений, однако всех проблем не решала. Так, наличие в молекуле двойных углерод-углеродных связей предполагает возможность лёгкого присоединения к ним различных реагентов, например брома (по аналогии с алкенами). Но при отсутствии освещения или катализаторов хлор и бром растворяются в бензоле, не реагируя с ним. Кроме того, исходя из формулы Кекуле, для некоторых производных бензола с двумя заместителями X и Y должно существовать по две структуры, отличающихся взаимным расположением двойных связей и заместителей:



орто-«изомеры»



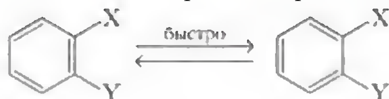
мета-«изомеры»

Однако эксперимент это не подтверждает: в каждом случае существует лишь один *орто*- и один *мета*-изомер.

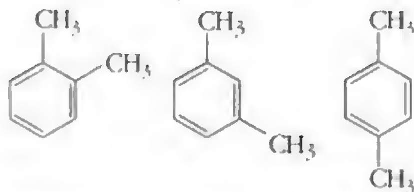
Проблему пытались решить разными способами. Кекуле предположил,



что двойные связи в цикле не строго фиксированы, а совершают быстрые перемещения («осцилляции») из одного положения в другое. Такая гипотеза объясняла существование только одного изомера для приведённых выше структур, например:

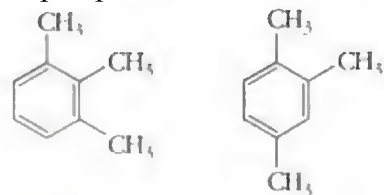


Циклическая формула Кекуле позволила точно предсказать число возможных изомеров для нескольких заместителей — одинаковых или разных. Например, существует три диметилзамещённых бензола:

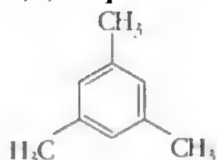


орто-ксилол *мета*-ксилол *пара*-ксилол

и три триметилзамещённых:

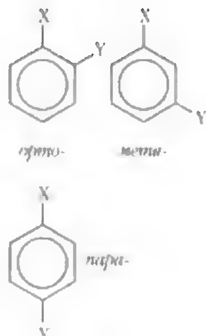


1,2,3-триметилбензол 1,2,4-триметилбензол



1,3,5-триметил бензол

Многим учёным гипотеза об «осцилляциях» химических связей казалась довольно странной. Поэтому они предлагали для бензола другие формулы — симметричные и не нуждающиеся в «осцилляциях». Во всех подобных структурах каждый из шести атомов углерода тратит три свои валентности на связи друг с другом и с атомами водорода. Проблема была в том, куда девать четвёртые валентные



*В зависимости от расположения заместителей в бензольном кольце различают *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеры.

связи углеродных атомов. В 1867 г. немецкий химик Адольф Клаус (1840— 1900) предложил свой вариант формулы бензола, где эти валентности перекрещивались в центре кольца:



Похожую структуру представил в 1887 г. английский химик Генри Эдуард Армстронг (1848—1937). Однако в ней «лишние» связи не насыщались попарно, как у Клауса, а распределялись по кольцу, как считал автор, «равномерно и симметрично». Но когда надо было объяснить строение не бензола, а его близких родственников, например нафталина, с центрическими формулами сразу же возникали трудности.

В 1899 г. немецкий химик Фридрих Карл Иоганн Тиле (1865—1918) предложил новый принцип «остаточных» (парциальных) валентностей у атомов углерода, соединённых двойными связями. К этому времени отчётливо проявились своеобразие и загадочность соединений с чередующимися простыми и двойными углерод-углеродными связями. Такие соединения назвали сопряжёнными. Согласно теории Тиле, расположенные рядом «остаточные» валентности (они изображались пунктиром) насыщают друг друга, а соответствующие атомы углерода теряют реакционную способность.

СКОЛЬКО МОЖЕТ БЫТЬ БЕНЗОЛОВ?

Что такое C_6H_6? Любой химик, не задумываясь, скажет — бензол! А собственно, почему? У соединения C_6H_6, как и у большинства углеводородов, должны быть изомеры, причём на бензол вовсе не похожие (всего их 217!). А сколько существует валентных изомеров бензола, т. е. таких, которые можно перевести друг в друга, «не трогая» атомы, а лишь за счёт перераспределения между ними химических связей? У всех валентных изомеров бензола каждый атом углерода должен быть соединён только с одним атомом водорода. Некоторые из этих структур предлагались ещё в XIX в. Самые известные — бензол Кекуле (1) и бензол Дьюара (2).

Английский физик и химик Джеймс Дьюар (1842—1923) в 1867 г. выступил на заседании Королевского общества в Эдинбурге с лекцией «Об окислении фенилового спирта и механическом устройстве, иллюстрирующем структуру ненасыщенных углеводородов». Он рассказал об устройстве, состоящем из стержней и шариков, с помощью которых можно конструировать модели

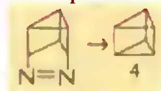
органических молекул. Для иллюстрации потенциальных возможностей своего изобретения учёный сконструировал модель «бензола Кекуле», а также ещё
несколько изомеров. Один из них — структура (2) — впоследствии получил название «дьюаровского бензола»: некоторые химики полагали, что именно таково строение этого соединения. Правда, сам Дьюар никогда не заявлял, что какая-либо из его моделей может описывать строение «настоящего» бензола.



Теоретически с формулой C_6H_6 могут существовать шесть валентных изомеров; следовательно, помимо структур Кекуле (1) и Дьюара (2), должно быть ещё четыре. Многие десятилетия все структуры, кроме открытой Кекуле, считали «бумажными изомерами», которые реально существовать не могут. Однако в 1962 г. Э. Э. ван Тамелен и С. П. Паппас из университета в Мэдисоне (штат Висконсин, США), подвергнув ультрафиолетовому облучению раствор производного бензола с тремя *трет*-бутильными заместителями —$C(CH_3)_3$ в диэтиловом эфире, синтезировали вещество, молекула которого, если не указывать заместители в кольце, имеет структуру (2). Полученная бесцветная жидкость при нагревании до 200 °C в течение 15 мин превращалась в исходное соединение. Пять лет спустя К. Э. Вильцбах со своими сотрудниками из химического отдела Аргоннской национальной лаборатории (штат Иллинойс, США), облучая бензол ультрафиолетовым светом, синтезировал бензвален (3).



В 1973 г. сотрудники химического факультета университета в городе Колумбия (штат Нью-Йорк) Томас Кац и Нэнси Эктон, облучая ультрафиолетовым светом (и одновременно подогревая) азопроизводное бензвалена, получили призман (4):



Это соединение в течение столетия называли бензолом Ладенбурга, по имени предложившего его структуру немецкого химика-органика Альберта Ладенбурга (1842—1911), хотя и считали эту структуру чисто гипотетической. В призмане углы между углерод-углеродными связями настолько отличаются от привычных тетраэдрических (например, в предельных углеводородах), что он обладает очень большой по сравнению с бензолом избыточной энергией, равной 377 кДж/моль (это

В такой структуре нет остаточных валентностей, и потому бензол, согласно Тиле, не склонен к реакциям присоединения. Все связи в ней равноценны, а значит нет необходимости вводить какие-то «осцилляции».

У каждой из предлагаемых для молекулы бензола структурных формул были свои достоинства и недостатки. Разумеется, учёных это не устраивало, и они продолжали придумывать всё новые и новые. Мало кто верил, что такие химические соединения могут существовать; между тем спустя столетие многие из подобных структур удалось синтезировать, и, как оказалось, полученные вещества по свойствам так или иначе отличались от бензола.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ АРОМАТИЧНОСТИ

Учёные XIX в., опиравшиеся только на теорию химического строения *А.* М. Бутлерова, не смогли решить все загадки молекулы бензола и чётко определить понятие ароматичности. Тогда ароматическим считалось любое органическое вещество, в молекуле которого содержится бензольное ядро. Но уже в начале XX столетия были открыты небензоидные соединения, по

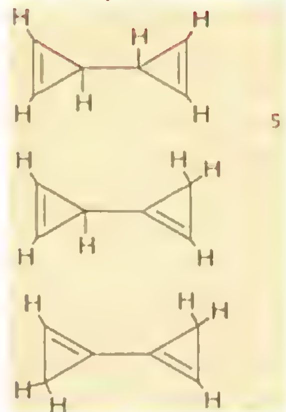
свойствам, весьма похожие на бензол и его производные, но не содержащие в своих молекулах бензольного цикла. Этих веществ становилось всё больше, вот



Бензол Тиле.

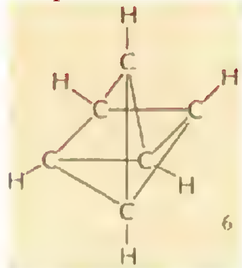
больше, чем энергия разрыва углерод-углеродной связи в молекуле этана!). Тем не менее призман стабилен при комнатной температуре, а при 90 °С разлагается наполовину за 11 часов.

В 1989 г. сотрудникам Хьюстонского университета (штат Техас, США) У. Э. Биллупсу и М. М. Хейли удалось, наконец, синтезировать все три возможных бициклопропенила:



Бензвален, призман и бициклопропенил, как и дьюаровский бензол, — бесцветные жидкости.

После работ Биллупса и Хейли химики полагали, что получен последний валентный изомер бензола — бицикло-проп-2-енил (5). Поэтому в 1991 г. американский химик И. Гутман, читая для студентов Королевской школы в английском городе Кентербери лекцию о бензоле, упомянул, в частности, что у этого соединения есть ещё четыре валентных изомера, последний из которых был лишь недавно синтезирован. Но когда один из студентов спросил, откуда известно, что всего таких изомеров пять (включая и сам бензол), лектор не смог ответить. Вернувшись в свою лабораторию, Гутман решил разобраться в этом вопросе и занялся математическими построениями. В результате выяснилось, что теоретически возможен и шестой (последний) валентный изомер бензола (6):



На самом деле этот изомер был предсказан гораздо раньше, ещё в 1966 г., сотрудником Политехнического института в Бухаресте Александром Балабаном. В журнале «Румынское химическое обозрение» исследователь

опубликовал статью, где фигурировала структура (6); автор, видимо, в шутку окрестил её «бензмёбиусстрипан». В этом название фигурируют бензол, известная геометрическая структура — лист Мёбиуса и английское слово strip — «лента», «полоска».

Если изготовить классическую модель последнего валентного изомера бензола, то окажется, что два атома углерода в противоположных вершинах несколько искажённого октаэдра должны быть соединены очень длинной связью, проходящей через центр четырёхчленного цикла, — вероятно, слишком длинной, чтобы подобная структура могла существовать в действительности. Впрочем, и структуры (2—4) тоже долгое время рассматривали как чисто гипотетические...



почему теория органической химии остро нуждалась в чётких критериях ароматичности того или иного соединения.

Уже Кекуле, обобщив свойства бензола и родственных ему веществ, ввёл первый критерий — химический: ароматические соединения легко образуются в самых разных реакциях и устойчивы к действию окислителей. Кроме того, реакции присоединения по кратным связям у них протекают с трудом, а замещение атомов водорода в циклах на другие атомы или функциональные группы происходит легко.

Следующим шагом к утверждению понятия «ароматичность» стало введение структурного критерия принадлежности вещества к благородному семейству. Учёные установили, что циклическую молекулу можно считать ароматической, если она плоская, а длины всех углерод-углеродных связей в кольце равны и находятся в диапазоне от 0,136 до 0,143 нм (1 нм=10^{-9}м). Обнаружили и ещё один важный признак ароматических соединений: при замыкании в цикл энергия линейной молекулы с сопряжёнными двойными связями уменьшается. Процесс сопровождается выделением тепла и стабилизацией молекулы:



Изучая реакции гидрирования бензола и циклогексена, учёные обнаружили, что бензол даже более стабилен, чем это предполагал Кекуле. Так, при гидрировании циклогексена (одна двойная связь в цикле) в циклогексан выделяется 119,7 кДж/моль тепла.

Логично было бы предположить, что при гидрировании самого бензола, считая, что он содержит три двойные связи, должно выделиться 119,7•3=359,1 кДж/моль тепла. Однако в действительности выделяется на 150,7 кДж/моль меньше. Разницу между расчётным и экспериментальным значениями энергии назвали энергией стабилизации молекулы бензола.

Дальнейшее развитие структурной теории привело к созданию нового раздела — квантовой химии и возникновению учения об электронном строении молекул. В 1931 г. немецкий физик и химик-теоретик Эрих Хюккель (1896—1980) опубликовал работу, в которой обобщил все накопленные к тому времени теоретические представления об ароматичности. Именно здесь было сформулировано квантово-химическое правило, получившее впоследствии имя исследователя: ароматической является только плоская циклическая молекула, содержащая делокализованную (равномерно распределённую по циклу) систему π-электронов, которых должно быть ($4n+2$), где n=0, 1, 2, 3, ...

Введённые Э. Хюккелем критерии основывались на квантово-химических расчётах для молекулы бензола как символа ароматичности. Таким образом была строго обоснована связь ароматичности бензола с наличием в его молекуле замкнутой системы из шести π-электронов (n=1). Стало очевидным, что из всех графических формул бензола наиболее правильной можно считать формулу Кекуле. Однако, как оказалось, в молекуле ароматического «патриарха» нет меняющихся местами (осциллирующих) двойных и одинарных связей, а есть шестиатомный углеродный каркас из

одинарных связей, дополнительно укреплённый общей для всей молекулы системой π-связей. При этом все углерод-углеродные связи по длине одинаковы, а кратность каждой из них равна 1,5.

Дальнейшее развитие квантовой химии и электронных представлений о строении молекул органических веществ привело к разработке теории гибридизации. В рамках этого учения загадочная молекула бензола оказалась элегантной конструкцией, состоящей из двух электронных систем — σ- и π-связей.

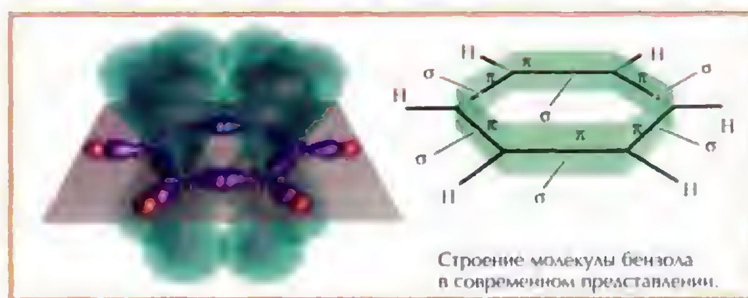
Атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2-гибридном состоянии, образуя три гибридных облака, посредством которых они соединены между собой и с атомами водорода одинарными связями.

Так образуется π-система, составляющая углеродный остов молекулы. Перпендикулярно плоскости цикла у каждого из атомов находится четвёртое негибридизованное *p*-облако. Перекрываясь, все эти облака образуют ажурную π-систему, пронизывающую бензольный цикл насквозь.

А сама молекула бензола очень напоминает бутерброд. Электронное изображение ароматического кольца даёт исчерпывающие объяснения всех необычных свойств бензола.

Теория Хюккеля позволила также предсказать ароматичность веществ, по строению совсем не похожих на бензол, — так называемых небензоидных соединений. В 1934 г. Хюккель применил своё правило к пяти- и шестичленным гетероциклам — фурану, тиофену, пирролу и пиридину, об ароматическом характере которых было известно давно. Выяснилось, что в молекулах этих веществ, как и у бензола, есть замкнутая π-система из шести электронов. В пятичленных циклах в её образовании участвует неподелённая электронная пара гетероатома (кислород, азот, сера), а в шестичленных такая пара не входит в π-систему. Все эти гетероциклы представляют собой изоэлектронные аналоги бензола.



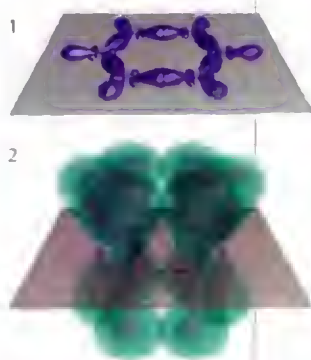

Строение молекулы бензола в современном представлении.

Правило Хюккеля не только служит своего рода индикатором на ароматичность, но и позволяет объяснить ароматический характер таких необычных углеводородов, как азулен и 10-аннулен:



Их плоские циклические молекулы содержат π-системы с 10 электронами, что полностью соответствует квантово-химическому правилу и формуле $(4n-2)$, при n=2.

Так дар теоретического предвидения Кекуле, многолетний труд исследователей, изучавших ароматические вещества, и скрупулёзные квантовохимические расчёты Хюккеля позволили не только постичь тайну строения молекулы бензола, но и утвердить понятие ароматичности, расширив его применительно ко всем циклическим структурам.



Система σ-связей (1) и π-связей (2) бензола.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА

АРОМАТИЧЕСКАЯ ТВЕРДЫНЯ

В 30-х гг. XX в., после того как Эрих Хюккель сформулировал знаменитые критерии ароматичности органических веществ, молекула бензола предстала перед исследователями как своего рода бастион с шестью углеродными башнями и шестиугольником крепостных стен, образованных одинарными углерод-углеродными связями и дополнительно укреплённых общим π-электронным облаком.

Теория ароматичности помогла учёным понять химические свойства бензола, и его высокая, вполне «аристократическая» устойчивость получила наконец объяснение.

Действительно, бензол необычайно устойчив: без доступа воздуха

*В современной химической литературе π-систему электронов ароматического кольца обозначают кружком:

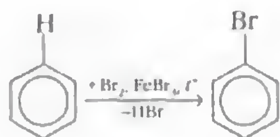




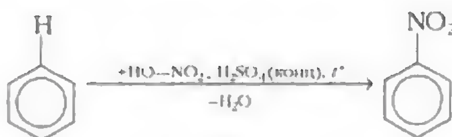
он выдерживает нагревание до 800 °C, что нехарактерно для большинства органических соединений.

Основным типом превращений для бензола и всех его гомологов является замещение атомов водорода в ароматическом ядре. Но и оно далеко не всегда протекает так легко.

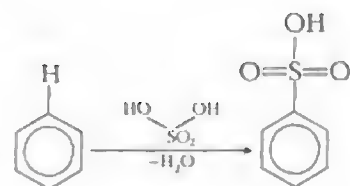
Даже химическим «агрессорам» — хлору и брому с ходу не удаётся взять штурмом молекулярный бастион: при обычных условиях они лишь растворяются в жидком бензоле. Для того чтобы произошла реакция, молекулы галогенов должны быть активированы. Это достигается с помощью катализаторов — безводных галогенидов железа(III) и алюминия.



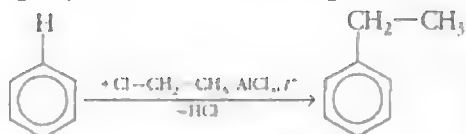
Концентрированная азотная кислота тоже крайне неохотно воздействует на бензол. Реакция нитрования протекает при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты:



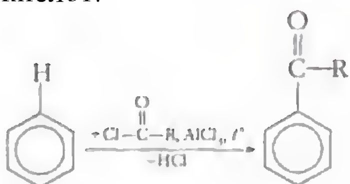
Сама концентрированная серная кислота достаточно легко сульфирует бензол даже при комнатной температуре:



Такие способы внедрения в неприступную молекулу бензола атомов галогенов, нитро- и сульфогрупп были известны начиная с 60-х гг. XIX в. В 1877 г. французский химик-органик Шарль Фридель (1832—1899) совместно со своим американским коллегой Джеймсом Мейсоном Крафтсом (1839—1917) разработал синтетический метод, позволявший замещать атомы водорода в молекуле бензола на алкильные и ацильные группы. Сущность реакции алкилирования по Фриделю — Крафтсу заключается во взаимодействии хлор- или бромалканов с бензолом в присутствии катализатора — безводного хлорида алюминия при нагревании:



Ацилирование по Фриделю — Крафтсу протекает по тому же принципу и с теми же катализаторами, что и алкилирование, только вместо галогеналкана в реакции участвуют хлор-ангидриды карбоновых кислот:



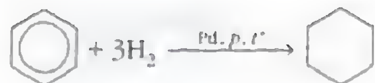
Реакция Фриделя — Крафтса стала для химиков универсальным синтетическим методом модификации углеродного скелета молекулы бензола и позволила получать замещённые бензолы, а также ароматические кетоны.

Итак, для благородного бензола и его многочисленных гомологов наиболее характерно замещение атомов водорода в ароматическом цикле. Но оказалось, что соединениям этой обширной группы вовсе не чуждо и присоединение по кратным связям. Двойственность и сложность химического характера ароматического «патриарха» химики обнаружили ещё в XIX в. Уже тогда стало известно, что при определённых условиях бензол, подобно другим непредельным со-

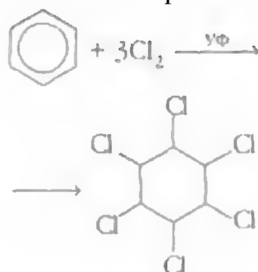
* —R — алкильная группа. —COR — ацильная группа. Алкилирование — введение в молекулу алкильной группы.

Ацилирование — введение в молекулу ацильной группы.

единениям, вступает в реакции присоединения по кратным связям. Однако механизм многих таких реакций (например, хлорирования) сильно отличается от реакций присоединения к алкенам. Среди подобных процессов одним из первых было открыто каталитическое гидрирование бензола и его гомологов:

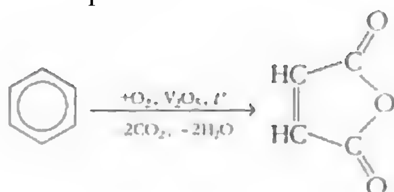


Присоединяться к молекуле бензола способен и хлор при действии ультрафиолетового излучения. Подобно стенобитному орудию, активные атомы хлора, образующиеся при диссоциации молекул Cl_2, атакуют π-систему бензольного бастиона. В результате такого химического штурма атомы хлора занимают прочные позиции на углеродных башнях шестиугольной крепости:

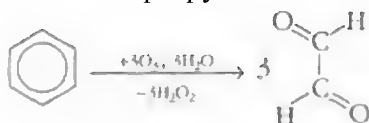


Это приводит к разрушению ароматической структуры и к превращению бензола в гексахлорциклогексан (гексахлоран).

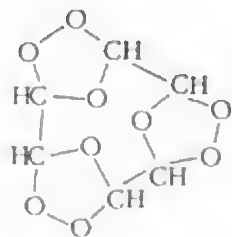
Продуктом каталитического окисления бензола кислородом воздуха является ангидрид непредельной двухосновной малеиновой кислоты — ценное исходное вещество для синтеза некоторых полимеров и лекарств:



Но самое разрушительное действие на бензол оказывает сильнейший окислитель озон:



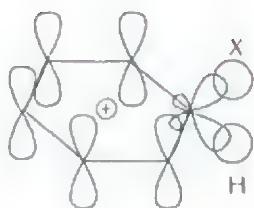
Такая реакция приводит к полному распаду углеродного скелета молекулы. От него остаются лишь осколки — три молекулы диальдегида глиоксаля. Эта реакция протекает через стадию образования озонида:





Горение бензола.





Электронное строение σ-комплекса.

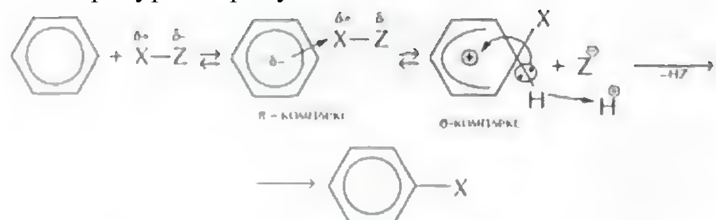
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Схемы реакций замещения для ароматических углеводородов были известны ещё в XIX в., однако долгое время оставалось непонятным, как происходят такие химические превращения. Только в первой половине XX в., когда уже существовала классическая теория строения молекул и были заложены основы теории химических превращений, сформировалось учение о механизмах реакций замещения в ароматическом ряду.

Молекула бензола обладает повышенной устойчивостью благодаря тому, что π-электроны атомов углерода, не принимающие участия в гибридизации, образуют единую π-систему, максимумы электронной плотности в которой лежат сверху и снизу от плоскости кольца. Однако именно эта избыточная электронная плотность и делает молекулу уязвимой к атаке электрофилов — частиц, несущих полный или частичный положительный заряд.

Изучение механизма подобных реакций показало, что на первой стадии частица-электрофил, атакующая бензольное ядро, присоединяется к нему, образуя промежуточный молекулярный агрегат — так называемый π-комплекс, состоящий из двух почти независимых частиц. Электрофил

удерживается в нём за счёт взаимодействия с общим π-электронным облаком молекулы бензола. Поэтому на начальной стадии электрофильное замещение обратимо. Однако при повышенной температуре в присутствии подходящего катализатора атаки электрофильной частицы приносят



Механизм электрофильного замещения (S_EAr).



более ощутимые результаты: ароматичность бензольного ядра нарушается и возникает промежуточное соединение — σ-комплекс.

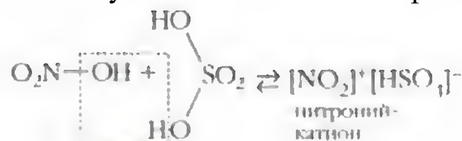
Эта положительная частица называется так потому, что электрофил, входя в ароматическую систему, образует σ-связь с одним из атомов углерода.

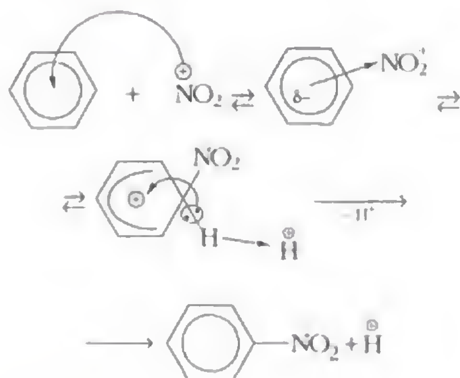
В результате число π-электронов в цикле становится равным четырём,



*Электрофильное замещение в химической литературе сокращённо обозначают S_E.

сам цикл приобретает положительный заряд, а один из атомов углерода даже изменяет тип гибридизации ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Третья стадия электрофильного замещения приводит к восстановлению ароматической π-системы путём отщепления протона (H^+). Аналогично выглядят механизмы алкилирования и ацилирования по Фриделю — Крафтсу. А вот нитрование протекает немного иначе. Этот процесс не требует никакой поляризации, так как в смеси концентрированных азотной и серной кислот уже есть сильный и агрессивный электрофил — нитроний-катион:



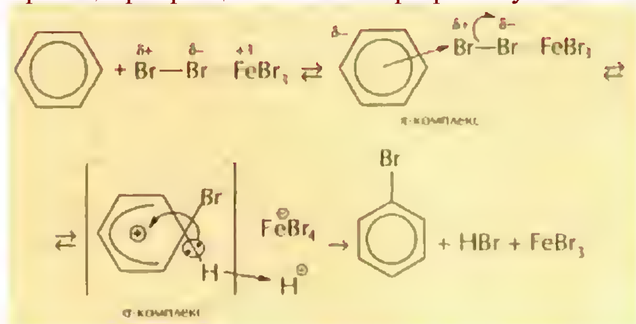


ОРТО-, МЕТА-, ПАРА-...

В молекуле бензола все атомы водорода равноценны, и атакующему электрофилу совершенно безразлично, какое место он займёт. Совсем по-другому ведёт себя бензольное ядро, где уже есть какой-либо заместитель. Его присутствие нарушает симметрию π-системы, деформируя её электронное облако, и связи С—Н в шестиатомном цикле становятся неравноценными. При этом в молекуле возникают три различных положения по отношению к уже существующему заместителю. Они обозначаются как *орто-*, *мета-* и *пара-*положения.

МЕХАНИЗМ БРОМИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

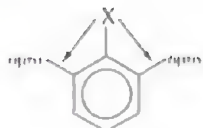
Эта схема помогает понять роль катализатора в процессе: бромид железа (III) поляризует молекулу брома, превращая её в электрофильную частицу.

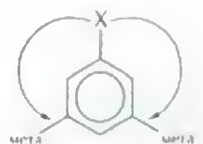




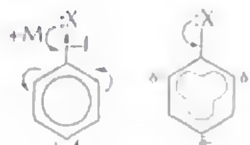
Взаимодействие электрофильных реагентов с гомологами бензола подчиняется закономерностям, которые называются правилами ориентации. По существу, это правила дорожного движения электрофилов в реакциях с участием замещённых молекул бензола. А регулирует и определяет направление такого движения группа-заместитель, природа которой играет в процессе решающую роль. Такие группы, называемые ориентантами, делятся на два сообщества:

1) *заместители 1-го рода,* которые направляют атакующие частицы в









Перераспределение электронной плотности в бензольном кольце в присутствии ориентанта 1 - го рода.



Перераспределение электронной плотности в бензольном кольце в присутствии ориентанта 2-го рода.

орто- и *пара*-положения: —OH, —OR, —OOCR, —SH, —SR, — NH_2, —NHR, —CH_3, —CH_2R, —CR_3, —HaI;

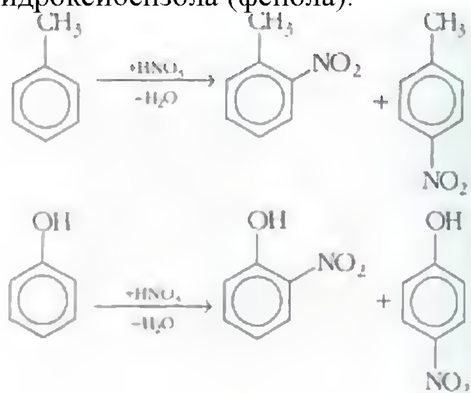
2) *заместители 2-го рода,* направляющие атаку в *мета*-положение: — SO_3H, —NO_2, —CHO, —COR, —COOH, —CN, —CCl_3, —NH_3^+.

Для ориентантов 1 -го рода воздействие на ароматическое ядро определяется двумя противоположными электронными эффектами. По одинарной связи между бензольным ядром и заместителем действует *индукционный эффект,* вызванный различиями в электроотрицательностях атома углерода и атомов группы-ориентанта. Как правило, электронная плотность смещена в сторону группы ориентанта (это явление называется отрицательным индукционным эффектом —I). Но у большинства атомов-заместителей (кислород, азот, сера) есть неподелённые пары электронов, которые могут частично вовлекаться в π-систему ядра, повышая в ней плотность электронного облака. Такой эффект со стороны групп называется *мезомерным.* У заместителей 1-го рода по отношению к ядру он всегда положителен (+М). Ароматический цикл за счёт этого эффекта как бы стягивает «электронное одеяло» с атомов заместителя.

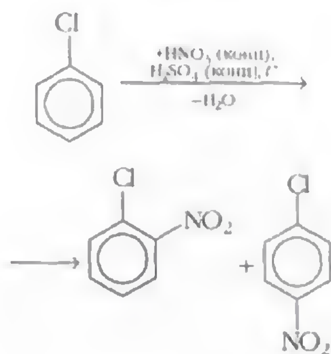
Если по силе действия +М эффект от группы превосходит -I эффект, то *орто-пара*-ориентант обогащает бензольное ядро электронной плотностью (она становится выше, чем в бензоле) и поэтому является донорным заместителем.

Однако в деформированной π-системе эта плотность у атомов углерода повышается неравномерно, и в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца возникают частичные отрицательные заряды.

Увеличивая электронную плотность в ароматической системе, такие заместители нарушают устойчивость π-системы, тем самым существенно облегчая атаку электрофила в *орто*- и *пара-положения.* Примером являются реакции хлорирования, нитрования, алкилирования метилбензола (толуола) и гидроксибензола (фенола):



Вместе с тем среди заместителей 1 -го рода есть и такие, у которых -I эффект по силе превосходит +М эффект. Тогда электронная плотность в ядре понижается, и оно становится менее доступным для атак электрофилов. Однако в *орто*- и *пара*-положениях электронная плотность понижается незначительно, вот почему группа-регулировщик по-прежнему предписывает электрофилам *орто*- и *пара*-направления. К таким заместителям 1-го рода относятся сильно электроотрицательные атомы галогенов. Например, нитрование хлорбензола протекает труднее, чем нитрование самого бензола, но сопровождается *орто-пара*-ориентацией вступающей в ароматический
цикл нитрогруппы:



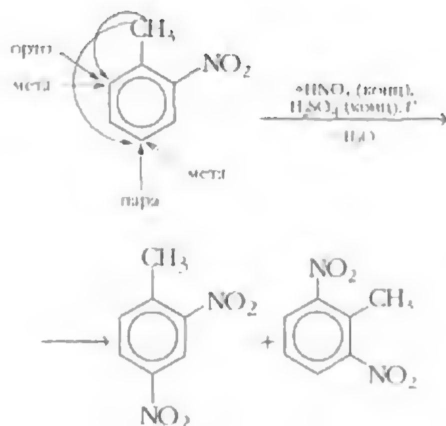
В отличие от двойственных по воздействию на ароматическое ядро ориентантов 1-го рода, *мета*-ориентанты более прямолинейны. Все они служат акцепторами электронов, понижают электронную плотность в ядре. Такое влияние вызвано сильным -M эффектом группы-заместителя.

*Символом *Hal* в химической литературе обозначают галогены.

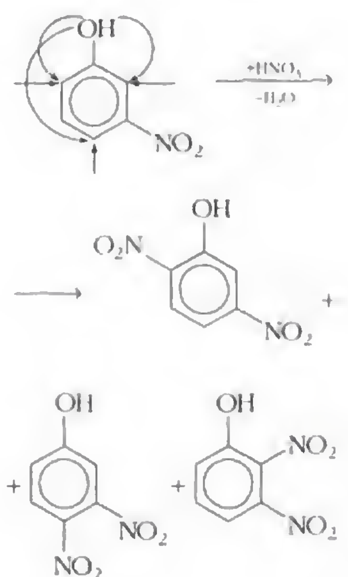
**В химической литературе ориентанты 1-го рода называют *орто-пара*-ориентантами, а 2-го рода — *мета*-ориентантами.

В результате неприступность бензольного бастиона усиливается — активность молекул в реакциях электрофильного замещения снижается. Но к *мета*-положениям ориентанты 2-го рода более благосклонны, и в них всё же сохраняются частичные отрицательные заряды. Именно к этим положениям и устремляются электрофилы.

Если у стен ароматического бастиона находятся одновременно два заместителя-регулировщика, то результат электрофильной атаки может быть самым необычным. Иногда эти группы действуют на бензольное ядро согласованно, усиливая эффекты друг друга. В таком случае ориентация от двух заместителей называется *согласованной:*



Но они могут и соперничать друг с другом, и тогда побеждает донор электронов *(конкурентная* ориентация):



Зная химические свойства и строение молекул ароматических углеводородов, химики могут осуществлять самые разнообразные превращения веществ из благородного ароматического семейства. И сейчас практически любой человек, изучающий органическую химию, способен составить чёткий план штурма бензольного бастиона и заранее предсказать результаты «боевой операции».

БЕНЗОЛ И ЕГО ЦАРСТВО

Родоначальник всех бензоидных ароматических веществ — бензол открывает путь в мир разнообразных по свойствам органических соединений. Для построения молекул этого класса веществ природа использует в качестве основного блока бензольное ядро. Один из самых простых приёмов конструирования новых молекул ароматического ряда — замена атомов водорода в бензоле на углеводородные радикалы или различные функциональные группы. Стоит только к «мундиру» благородного бензола прикрепить функциональную группу, как он тут же получает определённый знак классовой принадлежности и превращается в ароматическое галогенопроизводное, спирт, фенол, карбоновую кислоту, нитросоединение, амин.

Ближайшими родственниками ароматического «патриарха» являются его гомологи — алкильные производные. В их бензольном ядре вместо одного или нескольких атомов



Бензол.

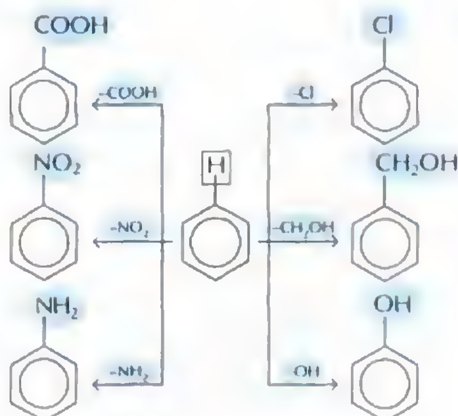


Схема замещения атома водорода на функциональную группу в молекуле бензола.

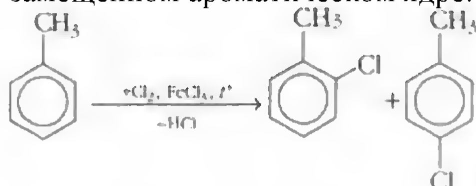


Из города Толу в Колумбии с давних пор привозили благовонный бальзам, который делали из смолы растущих в этой местности деревьев. В 1838 г. из него получили толуол $C_6H_5CH_3$. Со временем выяснилось, что многие из «ароматических» веществ, выделенных в чистом виде, в том числе бензол и толуол, имеют не очень приятный запах, однако название «ароматические» закрепилось за всеми соединениями этого класса и используется до сих пор.

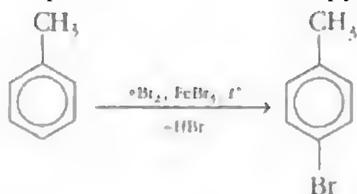
водорода содержатся предельные радикалы (метил-, этил- и т. д.).

Первый и самый простой из гомологов бензола — метилбензол (толуол), который получают из каменноугольной смолы или бензиновой фракции нефти.

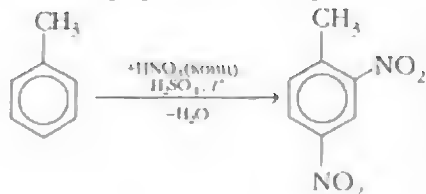
При кажущемся сходстве в строении молекулы с бензолом толуол обладает своим индивидуальным химическим «характером». Хлорирование толуола подчиняется общим правилам ориентации в замещённом ароматическом ядре:



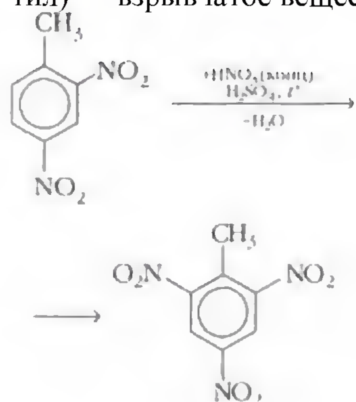
А бромирование этого углеводорода происходит немного иначе. Объёмный атом брома не помещается рядом с метильной группой, и продуктом реакции становится только *пара*-бромтолуол:



Важное место в химии толуола занимает реакция нитрования. Она протекает легче, чем у бензола, и даже разбавленная азотная кислота сразу нитрует его по *орто-* и *пара-положениям,* а смесь концентрированных серной и азотной кислот позволяет получить 2,4-Динитротолуол:



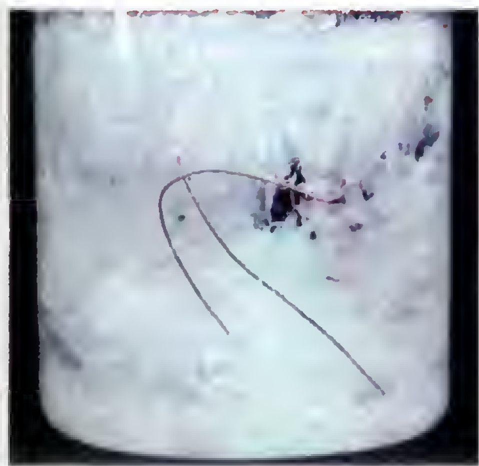
При дальнейшем нитровании в присутствии олеума образуется 2,4,6-тринитротолуол (тол, или тротил) — взрывчатое вещество, известное с XIX в.:



Если изменить условия хлорирования толуола и вместо каталитического галогенирования провести в бен-

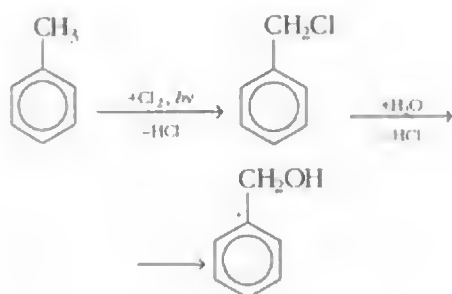
БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

Впервые образование блестящих шелковистых кристаллов наблюдал при сухой перегонке смол алхимик Андреас Либавий. Оказалось, что это бензойная кислота C_6H_5COOH — вещество, в холодной воде плохо растворимое, а в горячей — хорошо. Сама кислота и её сложные эфиры входят в состав многих эфирных масел (например, гвоздичного) и бальзамов. Содержащие бензойную кислоту ягоды брусники и клюквы могут долго храниться, поскольку почти не подвержены гниению. Дело в том, что бензойная кислота убивает болезнетворные бактерии, вызывающие гниение. Благодаря этому свойству, а также нетоксичности бензойную кислоту и её соли (например, бензоат натрия) активно используют в качестве консерванта в пищевой промышленности — добавляют во фруктовые соки, соусы, джемы, безалкагольные напитки.



При охлаждении горячего раствора бензойная кислота выделяется в виде игольчатых кристаллов.

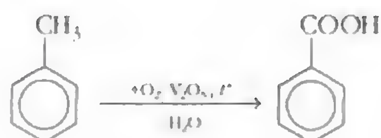
зольном ядре радикальное замещение атомов водорода метильной группы на хлор, то образуется бензилхлорид:



бензиловый спирт.

Гидролизом бензилхлорида получают бензиловый спирт. Его широко используют в парфюмерии как фиксатор запаха и душистое вещество со свежим цветочным ароматом.

Реакция неполного окисления толуола приводит ещё к одному важному производному бензола — бензойной кислоте:

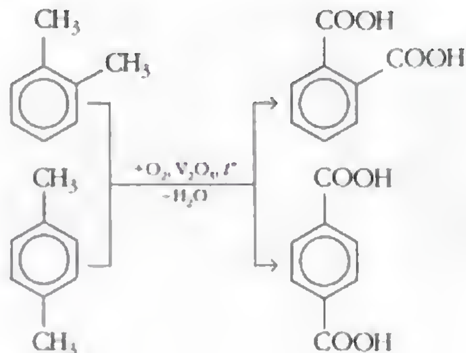


Так из толуола путём различных химических превращений можно получить производные бензола, принадлежащие к классам галогенбензолов, ароматических спиртов, нитросоединений и карбоновых кислот.

Замещение одновременно двух атомов водорода бензольного ядра метальными группами даёт три изомерных диметилбензола (ксилола).

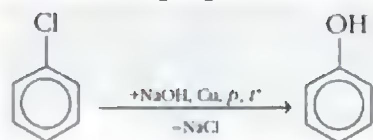
Путём неполного каталитического окисления этих гомологов получают бензолдикарбоновые (фталевые)

кислоты:

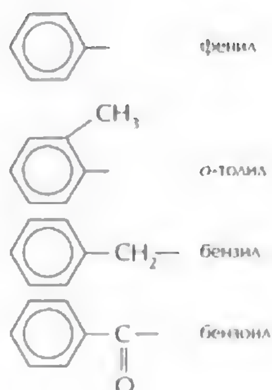


Из них 1,2-бензолдикарбоновая (ортофталевая) кислота является исходным веществом для изготовления фталеиновых индикаторов и красителей — фенолфталеина, флуоресцеина, эозина, а 1,4-бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота — сырьём для получения синтетического волокна — лавсана (см. статью «Гиганты органического мира. Полимеры»).

Заменой атома водорода в бензольном ядре на хлор получают хлорбензол. В отличие от реакционноспособных галогеналканов и галогеналкенов, хлорбензол малоактивен. Атом хлора, связанный с бензольным ядром, с большим трудом способен замещаться на другие атомы и группы. При высоких температуре и давлении в присутствии катализатора хлорбензол реагирует' со щёлочью, превращаясь в гидроксибензол (фенол):



Гидроксибензол является первым представителем большого класса органических соединений — фенолов. При явном сходстве по составу со спиртами фенолы сильно отличаются от них по свойствам. Главный



Названия некоторых радикалов.

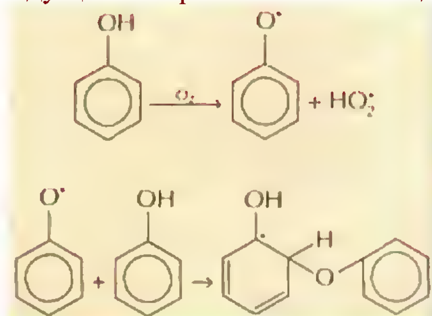
ФЕНОЛЫ

Простейший представитель класса фенолов — соединение, давшее название всему классу, C_6H_5OH. Это бесцветное кристаллическое вещество ($t_{плав}$=41 °C) с характерным запахом, плохо растворимое в холодной воде. Попав на кожу, фенол вызывает ожоги, поэтому обращаться с ним нужно осторожно.

Источник фенола — каменноугольная смола, из которой он был впервые выделен в 1834 г. В наше время его получают из бензола и пропилена — кумольным способом, разработанным в 1949 г. советским химиком Рудольфом Юрьевичем Удрисом.

По химическим свойствам фенол отличается от спиртов и бензола. Это слабая кислота, и долгое время его называли карболовой кислотой. Фенол обладает бактерицидным действием — он убивает даже самые стойкие бактерии и микроскопические грибки. Поэтому его водный 5-процентный раствор широко применяли для дезинфекции помещений.

В отличие от бензола, фенол легко окисляется кислородом. При хранении на воздухе его бесцветные кристаллы становятся сначала розовыми, а затем малиново-красными из-за процессов окисления, идущих с образованием свободных радикалов:



Результатом такого взаимодействия являются ярко окрашенные полифенолы. На этом свойстве основано использование фенола в качестве антиокислителя (его добавляют в некоторые краски, например в гуашь, что придаёт ей характерный запах).

Фенол легко бромируется. Так, при действии бромной воды выпадает белый осадок 2,4,6-трибромфенола. Другой качественной реакцией на фенол является его взаимодействие с хлоридом железа(III), приводящее к возникновению фиолетового окрашивания.

Висмутовая соль 2,4,6-трибромфенола в медицине называется ксероформом. Ещё в XIX столетии это вещество использовали как бактерицидное. Оно входит в состав антисептической мази Вишневского, которая применяется и по сей день как наружное средство при лечении нарывов.

При обработке фенола смесью концентрированных серной и азотной кислот образуются жёлтые кристаллы 2,4,6-тринитрофенола — пикриновой кислоты.

Своим названием она обязана очень горькому вкусу (от *греч.* «пикрос» — горький). Пикриновая кислота — ярко-жёлтое кристаллическое вещество. В XIX в. она широко использовалась в качестве красителя для шерсти, шёлка, кожи. Впоследствии были обнаружены взрывчатые свойства пикриновой кислоты. Во время Первой мировой войны ею вместе с тротилом начиняли артиллерийские снаряды; правда, вскоре от этого пришлось отказаться. Дело в том, что в отличие от фенола это достаточно сильная кислота, и при её взаимодействии со стальной оболочкой снаряда образуется очень чувствительная к детонации соль — пикрат железа $(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Fe$. Длительное хранение таких боеприпасов приводит к непредсказуемым взрывам. Однако высокая взрывчатость пикратов всё же нашла своё применение — пикрат свинца $(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Pb$ и по сей день используют в детонаторах взрывных устройств.

При хлорировании фенола образуется пентахлорфенол C_6Cl_5OH, производное которого пентахлорфенолят натрия C_6Cl_5ONa применяется в качестве средства для консервации древеси-

признак любого фенола — прямая связь гидроксильной группы с бензольным ядром. Стоит разделить хотя бы одним метиленовым звеном CH_2 эти два фрагмента молекулы, как фенол превращается в ароматический (бензиловый) спирт.

Впервые гидроксибензол (фенол) выделил из каменноугольной смолы в 1834 г. Фридлиб Фердинанд Рунге. Долгое время именно она служила промышленным сырьём для получения этого вещества.

Фенол очень легко вступает в реакции замещения атомов водорода ароматического ядра. Это объясняется электронодонорным влиянием гидроксильной группы на бензольный цикл. Поэтому фенол при бромировании сразу превращается в 2,4,6-трибромфенол, а нитрует его даже разбавленная азотная кислота:

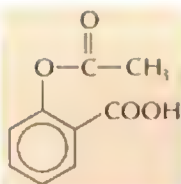


Фенол при хранении легко окисляется и полимеризуется, при этом его окраска меняется с бесцветной на красновато-фиолетовую.

ны. Пропитанная раствором этого вещества, древесина не только не подвержена гниению, но и не горит.

При сплавлении фенола со щёлочью в автоклавах в атмосфере углекислого газа и последующей обработке сплава неорганической кислотой образуются бесцветные кристаллы 2-гидроксибен-зойной (салициловой) кислоты.

Обработкой салициловой кислоты уксусным ангидридом получают сложный эфир салициловой кислоты — ацетилсалициловую кислоту, или аспирин:



Аспирин впервые был получен в 1899 г. и сразу же после этого испытан в качестве лекарственного препарата. С тех пор эффективное и дешёвое противовоспалительное и жаропонижающее средство прочно вошло в нашу жизнь. В чистом виде это вещество плохо растворяется в воде, но некоторые фармацевтические фирмы наладили выпуск растворимого аспирина — натриевой соли ацетилсалициловой кислоты.

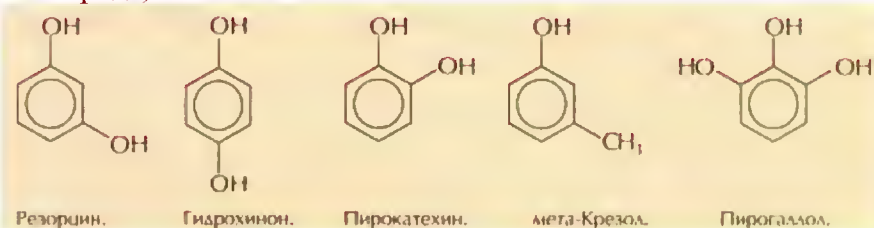
К классу фенолов также относятся резорцин (используется в медицине),

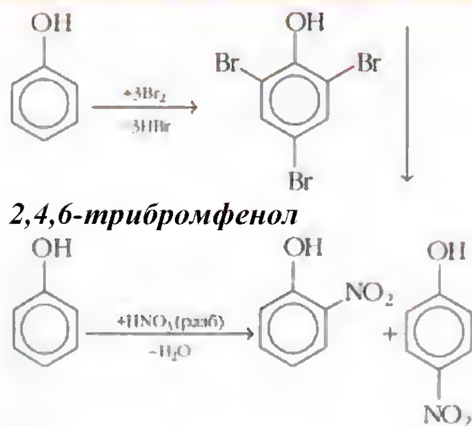




Фрагмент деревянной постройки и маковка церкви в Кижах.

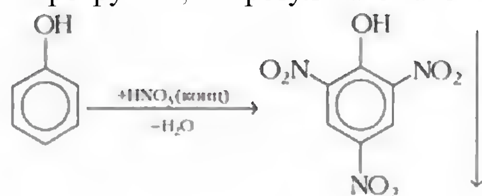
гидрохинон (применяется как восстановитель при проявлении фотоплёнок), пирокатехин (в производстве красителей, в фотографии), крезолы (в органическом синтезе), пирогаллол (основа многих дубильных веществ, используется и в химическом анализе для поглощения молекулярного кислорода).





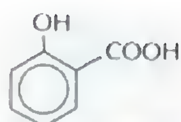
2,4,6-трибромфенол

Смесь концентрированных азотной и серной кислот вводит в молекулу фенола сразу три нитрогруппы, и в результате такой реакции получается 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



В молекуле фенола химически активен не только бензольный цикл, но и гидроксильная группа. За счёт влияния ароматического ядра она обладает кислотными свойствами. В водных растворах происходит диссоциация фенола с отщеплением протона:

389





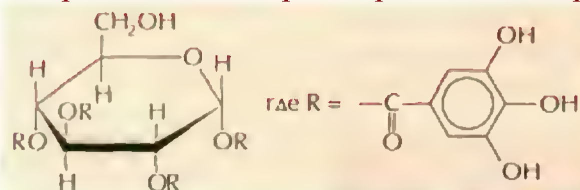
Салициловая кислота.

ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

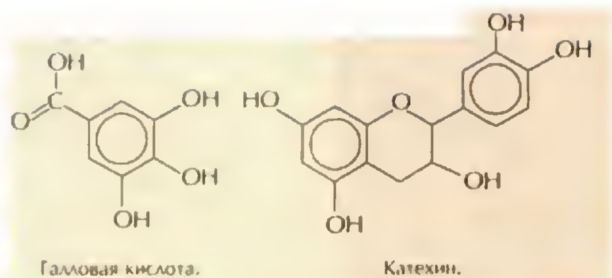
Одна из основных операций при выработке кожи и меха — дубление. Так принято называть обработку шкур специальными веществами, делающими поверхность материала более прочной и упругой.

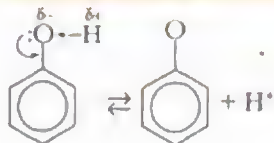
Кожа состоит из тонких волокон белка коллагена, образующих своеобразную сетчатую структуру. Эта структура и придаёт коже упругость. В результате дубления между отдельными волокнами коллагена образуются поперечные связи, и возникает более прочная пространственная структура. Дублёная кожа устойчивее к внешним воздействиям и меньше подвержена набуханию.

В качестве дубильных веществ используют органические и неорганические соединения. К органическим относятся таниды, содержащиеся в коре и листьях некоторых деревьев и кустарников, где они образуются из углеводов и фенолов. Больше всего танидов (10,5 %) в коре молодого дуба, из которой делают экстракт, применяемый при дублении

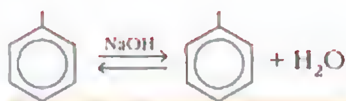


Сложные эфиры глюкозы и галловой кислоты (таниды дубовых орешков).





Фенол как слабая кислота взаимодействует не только с металлическим натрием, но и со щелочами с образованием солей — фенолятов:





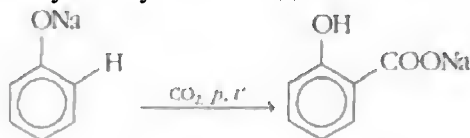
Дубление кож. Гравюра из «Энциклопедии» Д. Дидро.

кож. Таниды есть также в листьях чая, при его заваривании они переходят в раствор. В чае содержится также катехин.

В домашних аптечках часто можно найти танин — смесь разных танидов. Танин представляет собой порошок коричневого цвета, растворимый в воде, спирте, глицерине. Подобно обычному фенолу, танин, в состав которого также входят ОН-группы, связанные с бензольным кольцом, взаимодействует с ионами железа Fe^{3+} с образованием вещества интенсивной фиолетово-сиреневой окраски. В старину это вещество использовали как чернила. Сейчас его применяют в пищевой промышленности, чтобы придать напиткам приятный терпкий или вяжущий вкус, и в медицине для лечения ожогов. При термическом ожоге к поражённому участку кожи прикладывают смоченную раствором танина марлевую повязку. Танин оказывает также противовоспалительное действие. Это относится и к чайной заварке: в быту её часто используют для промывания глаз.

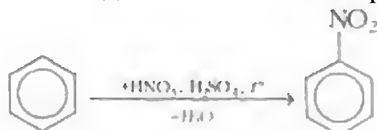
Из неорганических веществ дубильными свойствами обладают соединения трёхвалентных металлов — алюминия, хрома и железа, главным образом квасцы. Их дубильное действие объясняется образованием комплексов между ионами трёхвалентного металла и функциональными группами коллагена — нерастворимого белка, содержащегося в коже. В наши дни наиболее распространено дубление хромовыми квасцами. Их используют при выработке меха и мягких кож для обуви и верхней одежды.

В I860 г. немецкий химик Адольф Вильгельм Кольбе открыл реакцию с участием фенолята натрия, получившую впоследствии название синтеза Кольбе — Шмидта:



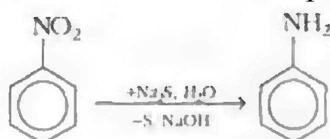
Продуктом такого превращения стала соль 2-гидроксибензойной (салициловой) кислоты. Сама кислота была выделена из коры ивы задолго до открытия этой реакции. Синтез Кольбе лёг в основу одного из первых методов получения антиревматических и жаропонижающих лекарств — салицилатов.

Бензол довольно легко нитруется смесью концентрированных азотной и серной кислот:

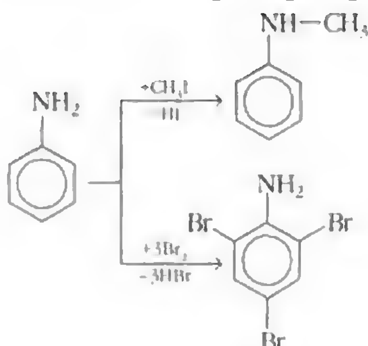


в XIX в. искусственным горькоминдальным маслом. Его широко применяли для изготовления дешёвого туалетного мыла.

Восстановлением нитробензола можно получить аминобензол (анилин) — реакция Зинина:



Для анилина характерны реакции замещения атомов водорода в бензольном ядре и аминогруппе:



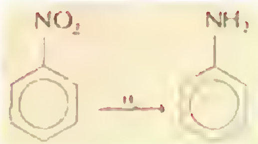
Продукт реакции — нитробензол из-за характерного запаха называли

АНИЛИН

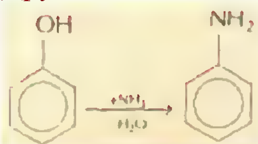
Анилин (фениламин, $C_6H_5NH_2$) — бесцветная ядовитая жидкость с характерным запахом, малорастворимая в воде ($t_{кип}$ = 184 °С). Так назвал это вещество Ю. Ф. Фрицше, выделивший его в 1840 г. из продуктов взаимодействия краски индиго со щёлочью (от *араб.* «ан-нил» — «синяя краска», «индиго»). Анилин — простейший представитель ароматических аминов. В соединениях этого класса свободная электронная пара атома азота аминогруппы «затянута» в бензольное ядро. Поэтому по свойствам анилин заметно отличается и от алифатических аминов, и от бензола. Так, по сравнению с аммиаком и алкиламинами (например, метиламином CH_3NH_2), анилин представляет собой гораздо более слабое основание. Его водные растворы не изменяют
окраски лакмуса и фенолфталеина. Однако в присутствии сильных кислот анилин, как и другие амины, образует соли (например, хлорид фениламмония $[C_6H_5NH_3]^+Cl^-$).

Повышение электронной плотности в 2,4,6-положениях бензольного ядра приводит к тому, что анилин гораздо легче, чем бензол, вступает в реакции замещения, типичные для ароматических соединений: галогенирование, нитрование, сульфирование. Так, при взаимодействии водного раствора анилина с бромной водой выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина.

При хранении на воздухе анилин окисляется и превращается в тёмную вязкую жидкость. Качественной реакцией на анилин служит образование фиолетового окрашивания при окислении хлорной известью — она содержит гипохлорит кальция.
В промышленных масштабах анилин производят восстановлением нитробензола водородом. Реакция протекает в газовой фазе в присутствии катализаторов, содержащих переходные металлы — медь и никель:



Другим методом получения анилина является аммонолиз фенола:

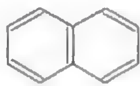


В основном анилин расходуется на производство красителей.

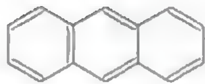


Плавление нафталина.

Так при замене атомов водорода бензольного ядра на другие атомы или группы — детали молекулярного конструктора, возникают многообразные ароматические соединения, формируется «генеалогическое древо» родоначальника ряда — бензола. Однако это не единственный приём построения молекул ароматических веществ. Оказалось, что бензольные ядра способны соединяться друг с другом в самых различных комбинациях. При этом существуют два способа сочетания ароматических циклов. Первый из них — соединение молекул бензола сторонами циклов. В результате появляются разнообразные полициклические углеводороды, которые называют *конденсированными*. Среди них встречаются относительно простые — линейные:

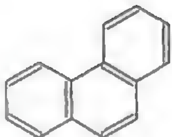


нафталин

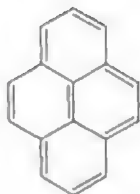


антрацен

и более сложные — ангулярные (угловые):



фенантрен



пирен

Второй способ комбинации циклов заключается в их соединении между собой одинарными углерод-углеродными связями:

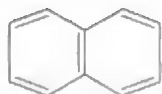


дифенил

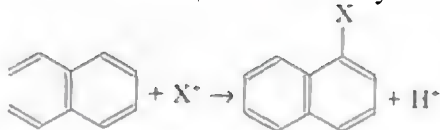


трифенил

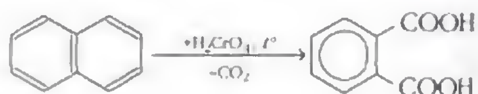
Самый простой из конденсированных углеводородов — нафталин,
молекула которого состоит из двух бензольных ядер. Его строение установил в 1866 г. немецкий химик Эмиль Эрленмейер (1825—1909). Взаимное влияние двух углеродных циклов немного деформирует молекулу нафталина, укорачивая одни и удлиняя другие стороны бензольных шестиугольников:

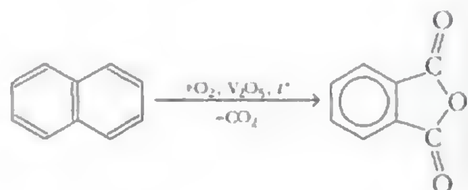


Это приводит к нарушению симметрии каждого из циклов и делает неравноценными углеродные атомы. Замещение в молекуле нафталина происходит преимущественно по α-положению:

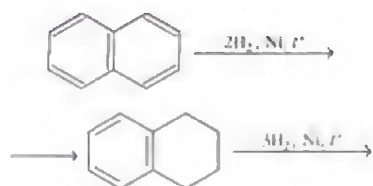


Нафталин, подобно бензолу, хлорируется, нитруется и сульфируется, но гораздо легче, чем его «благородный» родственник. Для проведения этих реакций не нужны катализаторы и долгое нагревание. Неполное окисление нафталина даёт тот же продукт, что и окисление 1,2-диметилбензола (*о*-ксилола), — 1,2-бензолдикарбоновую (ортофталевую) кислоту или её ангидрид:

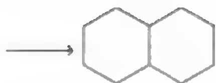




При гидрировании нафталина получаются ценные растворители, имеющие высокую температуру кипения, — тетралин и декалин:

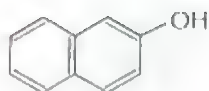


тетрагидронафталин (тетралин)



декагидронафталин (декалин)

Единственным промышленным источником нафталина до сих пор остаётся каменноугольная смола. В наши дни некоторые производные нафталина (нафтолы, нафтиламины) незаменимы как полупродукты в синтезе красителей. Сам нафталин долгое время использовали в качестве средства, отпугивающего моль, и хотя сейчас его заменили более эффективные препараты, можно себе представить, сколько мехов и шерстяных тканей за все эти годы спас от уничтожения наш «скромный труженик».



β-Нафтол. Этиловый эфир β-нафтола (неролин) —душистое вещество, использующееся в парфюмерии.

ТАКИЕ ЖИЗНЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

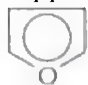
Углерод способен образовывать устойчивые кольца не только из собственных атомов; он охотно принимает в «циклическое содружество» и некоторые другие химические элементы — кислород, азот и серу. Органические соединения, в циклических молекулах которых кроме углерода имеются атомы других неметаллов, называют *гетероциклическими* (от *греч.* «гетерос» — «разный»). Гетероциклы содержатся в пуриновых и пиримидиновых основаниях, участвующих в построении информационных биомолекул РНК и ДНК, в некоторых аминокислотах, являющихся строительными блоками белков, в большинстве алкалоидов, многих антибиотиках, витаминах и растительных пигментах. Простого перечисления достаточно, чтобы понять, какую огромную роль в жизни растительных и животных организмов играют гетероциклические соединения.

ПЯТИАТОМНОЕ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЕ
СОДРУЖЕСТВО

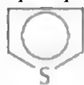
Основой многих биомолекул природа выбрала устойчивые циклические системы из пяти и шести атомов. Самые простые пятичленные гетероциклы состоят из четырёх атомов углерода и одного гетероатома (кислорода, азота или серы). Это великолепная циклическая троица: фуран, пиррол, тиофен.

Несмотря на отличия по составу и строению от бензола, фуран, тиофен и пиррол очень похожи на него по химическим свойствам: как и бензол, эти гетероциклы относятся к ароматическим соединениям.

Молекулы пятичленных гетероциклов содержат на два атома углерода меньше, чем бензол, и, соответственно, в их циклических электронных облаках, казалось бы, меньше и π-электронов. Однако у гетероатомов, входящих в каждый цикл, есть в запасе неподелённая электронная пара, которая очень активно взаимодействует с четырьмя углеродными π-электронами, образуя общее для всей молекулы шестиэлектронное облако. Отличительная особенность фурана, тиофена и пиррола — более ароматический характер их молекул по сравнению даже с эталоном ароматичности — бензолом. Если в молекуле бензола на каждый атом цикла приходится один π-электрон, то у гетероциклической троицы — 6/5=1,2 π-электрона. Вот почему химики называют фуран, тиофен и пиррол сверхароматическими гетероциклами.



Фуран.



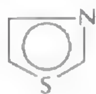
Тиофен.



Пиррол.



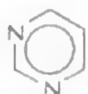
Имидазол.



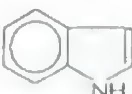
Тиазол.



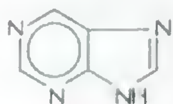
Пиридин



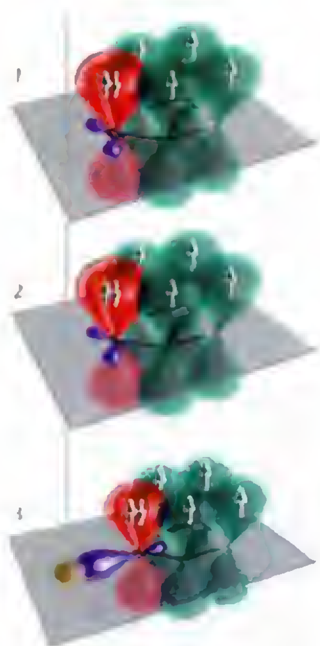
Пиримидин.



Индол.



Пурин.



Строение π-системы молекул фурана (1), тиофена (2) и пиррола (3).

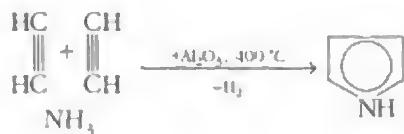
Первым из трёх пятичленных гетероциклов был открыт пиррол. В 1834 г. немецкий химик Фридлиб Рунге, изучая состав одной из *фракций* каменноугольной смолы, выделил из неё бесцветную маслянистую жидкость, которая в присутствии кислот окрашивалась в красный цвет (отсюда и название вещества — от *греч.* «пиррос» — «огнецветный» и *лат.* oleum — «масло»). Проведя элементный анализ, Рунге определил состав открытого соединения и вывел его эмпирическую формулу: C_4H_5N.

В 1870 г. немецкий учёный Генрих Лимприхт (1827—1909) при нагревании бариевой соли фуранкарбоновой (пирослизевой) кислоты с натронной известью (смесь гидроксидов натрия и кальция) получил бесцветную жидкость с приятным эфирным запахом. Зная о тесных родственных связях между альдегидом фурфуролом, фуранкарбоновой кислотой и новым веществом, он, не задумываясь, присвоил ему название «фуран», содержащее тот же латинский корень (furfur — «отруби»).

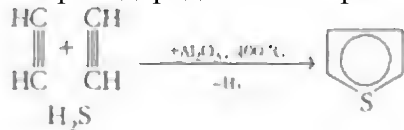
Спустя 12 лет настала очередь тиофена. В 1882 г. молодой профессор Цюрихской политехнической школы Виктор Мейер (1848—1897) обнаружил в каменноугольном бензоле неизвестное серосодержащее органическое вещество, которое назвал тиофеном (от *греч.* «тион» — «сера» и «фено» — «обнаруживаю»).

Долгое время фуран, тиофен и пиррол не находили широкого практического применения, являясь своего рода «экзотикой» в мире органических соединений. Однако с наступлением эры промышленного синтеза выяснилось, что три пятичленных гетероцикла могут служить ценными исходными продуктами в синтезе растворителей, полимеров, лекарственных средств, красителей. И тогда химики, а с ними и технологи, вспомнили про почти забытую троицу. В первой половине XX в. началась разработка промышленных методов синтеза фурана, тиофена и пиррола из дешёвого и доступного сырья.

В 30-х гг. русский химик-органик Алексей Евгеньевич Чичибабин
(1871 — 1945), работая в лаборатории известного немецкого химика Вальтера Реппе (1892—1962), открыл способность молекул ацетилена объединяться в пятичленные гетероциклы. Для этого газообразный ацетилен в смеси с аммиаком или сероводородом пропускали над нагретым оксидом алюминия, который обладает свойством «отбирать» атомы водорода. Конденсация ацетилена с аммиаком в таких условиях приводила к образованию пиррола:



а с сероводородом — к образованию тиофена:

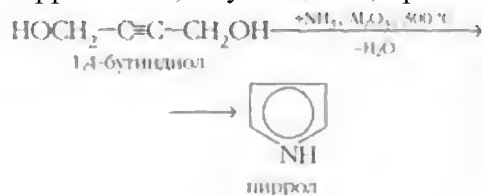


Это свидетельствует об удивительной способности молекул ацетилена объединяться в самые разнообразные циклы — начиная с бензольного ядра и заканчивая сложными гетероциклами, например индолом. Однако выход продуктов в этих реакциях невысок.

В промышленности тиофен получают также из бутана и серы:



Почти одновременно с этими необычными превращениями была открыта реакция образования пиррола из 1,4-бутиндиола, протекающая при более низкой температуре:

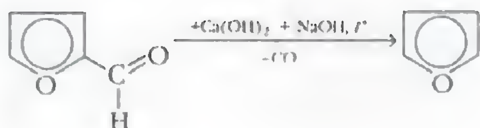


Однако фуран по-прежнему получали по старинке до тех пор, пока

*Гетероциклические соединения часто изображают с кружком внутри цикла, символизирующим общее для всей молекулы π-электронное облако.

**Фракция - часть жидкой смеси, выделенная по определённому признаку, например по температуре кипения.

не нашли простого способа его синтеза из фурфурола:



В 1936 г. профессор Московского университета Юрий Константинович Юрьев (1896—1965) открыл и изучил реакции взаимного каталитического превращения фурана, пиррола и тиофена над оксидом алюминия при температуре 400 °С.

Реакции, открытые Ю. К Юрьевым, показали глубокую взаимосвязь между пятичленными гетероциклами не только по строению, но и по их химическим свойствам. Однако лишь при превращении фурана в пиррол и фурана в тиофен выходы продуктов реакции оказались значительными.

Реакции образования пиррола и тиофена из ацетилена и бутана — линейных молекул простого строения — являют собой поразительные примеры самоорганизации вещества и высокой устойчивости гетероциклических молекул.

Химические метаморфозы «великолепной троицы» весьма похожи -соединения ведут себя в реакциях подобно родным братьям. Основным типом превращения для фурана, тиофена, пиррола, как и для бензола, является замещение атомов водорода в цикле. Но, в отличие от бензола, в молекулах пятиатомной троицы нарушена симметрия общего электронного облака. Возмутитель

электронного спокойствия цикла — атом кислорода, серы или азота более электроотрицательный, чем углерод, и потому «тянущий» на себя «электронное одеяло».

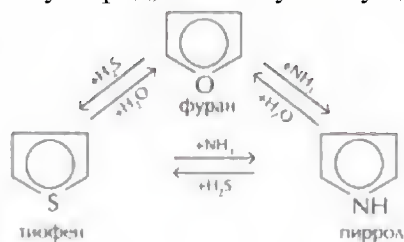


Схема реакции Юрьева.

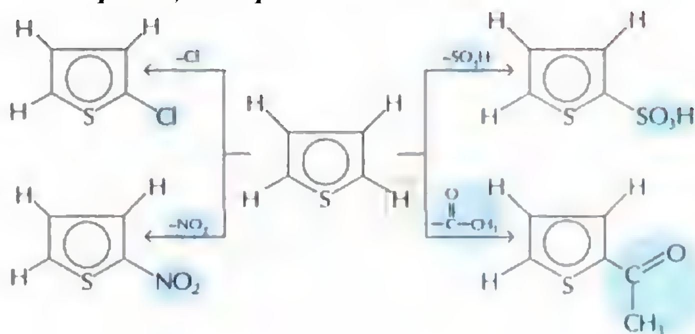
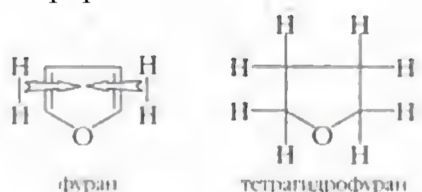


Схема замещения атомов водорода в молекуле тиофена.

Вследствие такого возмущающего действия гетероатома, атомы водорода в гетероциклах теряют равноправие, и создаются условия предпочтительного замещения некоторых из них. Вещества, содержащие активные группы, взаимодействуют с гетероциклами таким образом, что замещение в них происходит только в ближайшем к гетероатому положении:

Другой тип химических превращений, характерный для фурана, тиофена и пиррола, — их гидрирование:



В отличие от фурана и тиофена, молекула пиррола содержит подвижный атом водорода, который в любых химических превращениях замещается у пиррола первым, у атома азота. Однако даже небольшое нагревание приводит к переносу заместителя от атома азота к ближайшему атому углерода.

Пятичленные гетероциклы служат своего рода строительными блоками многочисленных полезных природных и синтетических веществ. Например, важнейшие природные пигменты крови — хлорофилл и гем имеют в составе своих огромных молекул


О ПРОДУКТАХЪ
ГАЛОИДНЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ

Титульный лист книги А. Е. Чичибабина «О продуктах действия галоидных (галогенсодержащих — Прим. ред.) соединений на пиридин и хинолин».
1902 г.
395

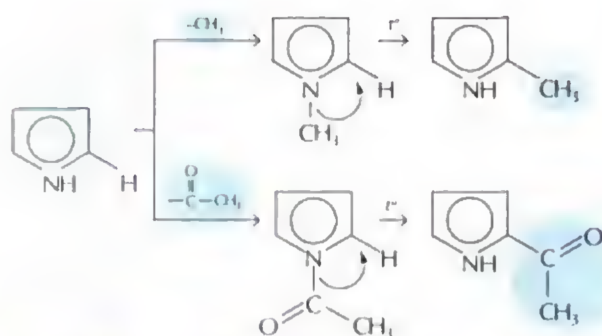
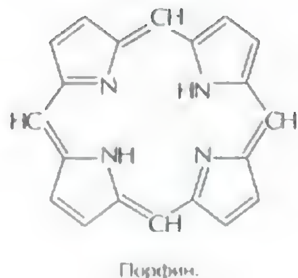


Схема замещения атомов водорода в молекуле пиррола.



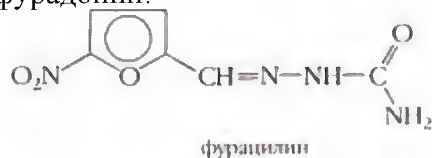
Азотсодержащие гетероциклические основания входят в состав многих важнейших природных молекулярных комплексов, например хлорофилла.



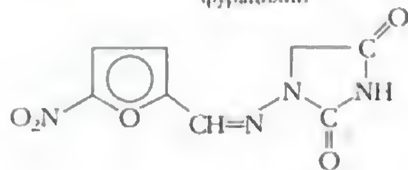
Порфин.

структуру, состоящую из четырёх пиррольных ядер — порфин.

Циклы фурана, тиофена и пиррола являются основой молекул целых групп лекарственных препаратов. Например, многие эффективные антибактериальные средства — производные нитрофуранового ряда. К ним относятся известный антисептик фурацилин и почечное лекарство фурадонин:



фурацилин



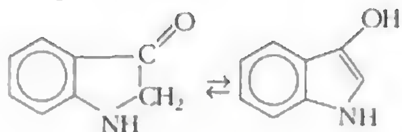
фурадонин

ДВА ЦИКЛА В ОДНОЙ УПРЯЖКЕ (ИНДОЛ)

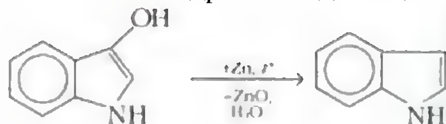
В конце 60-х гг. XIX в. молодой преподаватель Берлинской академии ремёсел Адольф Байер увлёкся идеей получить великолепный природный краситель индиго из доступных органических веществ путём синтеза. Для этого необходимо было прежде всего установить строение растительного пигмента.

В XIX в. химики могли определить состав того или иного природного соединения только химическим путём — расщепляя сложную молекулу неизвестного строения на более простые. Получив набор известных молекулярных блоков, исследователи на бумаге составляли графическую формулу природного соединения. Это было необходимо для планирования синтеза сложного соединения из более простых. Такой способ и теперь активно используется химиками-органиками и носит название ретро-синтетического анализа (от *лат.* retro — «назад»).

Байер расщепил молекулу индиго на две одинаковые части и полученное вещество назвал индоксилом. Как оказалось, это соединение способно существовать и в другой форме -3-гидроксииндола.



Расщепление 3-гидроксииндола доставило немало хлопот учёному: вещество было слишком чувствительным к кислотам, щелочам, окислителям. В их присутствии 3-гидроксииндол, как правило, превращался в чёрную смолу. Результатом экспериментов Байера стала реакция восстановления 3-гидроксииндола цинковой пылью в уксусной кислоте:




Адольф Байер.

Продукт этого превращения представлял собой белое кристаллическое вещество с неприятным запахом. Изучив состав соединения, Байер понял, что открыл нечто новое. Вскоре на странице лабораторного журнала он записал графическую формулу необычного вещества.

Это был родоначальник бициклических гетероциклов — бензпиррол. Байер назвал его индолом (от наименования красителя «индиго»).

Индол — пример конденсированного гетероцикла: его молекулы состоят из двух и более циклов, соединённых друг с другом «боками», в данном случае бензольным и пир-рольным.

А. Е. Чичибабин разработал собственный вариант получения индола. Через раскалённую графитовую трубку пропускаются пары анилина с ацетиленом. При этом происходит

СРЕДСТВО ОТ ГОЛОВНОЙ БОЛИ И ЯД, УБИВАЮЩИЙ ЛОШАДЬ

В 1492 г. матросы Христофора Колумба, высадившись на острове, названном ими Сан-Сальвадор, увидели, что туземцы свёртывают трубочкой листья каких-то растений, поджигают их и втягивают в себя дым. Траву для курения местные жители называли «табаго», а трубочки — «сигаро». От этих названий и произошли современные слова «табак» и «сигара» («сигарета» — от *исп.* sigareta — «маленькая сигара»).

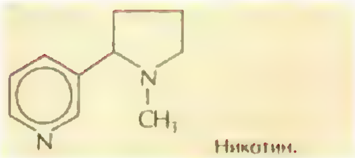
Сам Колумб так описал обычай курения листьев туземцами: «Высадившись на берег, мы отправились в глубь острова. Нас встретило множество почти голых людей, которые шли из своих деревень с горящими головешками в руках и травой, дым которой они „пили", т. е. глубоко вдыхали через рот в лёгкие. Некоторые несли одну большую „сигаро", при каждой остановке зажигали её, затем каждый делал из неё три-четыре затяжки, выпуская дым через ноздри».

Американские индейцы курили табак исключительно в ритуальных целях.

Вначале этот обычай удивлял моряков, но вскоре они сами привыкли курить и вместе с рассказами о том, как курят туземцы, привезли в Европу и семена этого растения. А в 1560 г. французский посол в Португалии Жан Нико преподнёс королеве Екатерине Медичи шкатулку с табаком, рекомендовав нюхать его от головной боли. Истеричной королеве действительно становилось лучше: листья этого растения на самом деле обладают лёгким обезболивающим и успокаивающим действием и вполне могли уменьшить головную боль. А вскоре табак начали выращивать во Франции, и курение быстро распространилось по всей Европе.

Действующее начало табака — никотин — выделил в 1809 г. французский химик Луи Никола Воклен и увековечил в названии открытого алкалоида имя Ж. Нико.

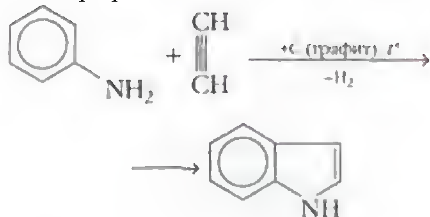
В чистом виде никотин $C_{10}H_{14}N_2$ — бесцветная маслянистая жидкость с температурой кипения 246 °С, которая быстро темнеет на воздухе, хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Кроме листьев табака никотин есть также в хвоще и некоторых видах плаунов.
В среднем в табаке содержится около 4 % никотина, и при курении часть его попадает в организм человека. Всем, кто курит, нужно помнить, что никотин — сильный яд, сравнимый с цианистым калием. Приём внутрь всего нескольких капель никотина приводит к смерти. Курение табака вызывает хроническое отравление этим ядом, а также воспаление слизистых оболочек дыхательных путей и нарушение пищеварения. Симптомы отравления никотина: тошнота, рвота, усиленное сердцебиение, судороги. Люди, злоупотребляющие курением, в большей степени, чем некурящие, страдают сердечно-сосудистыми и раковыми заболеваниями.
Сейчас никотин практически нигде не применяется, хотя раньше его широко использовали в сельском хозяйстве в качестве инсектицида (средства для борьбы с насекомыми).



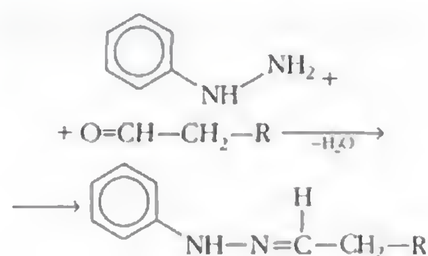


Эмиль Герман Фишер.

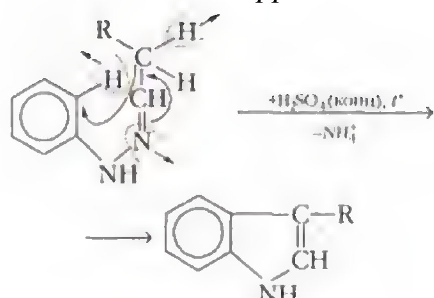
дегидрирование и замыкание пир-рольного цикла:



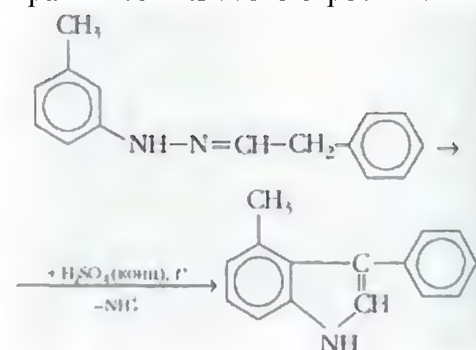
Но самым выдающимся открытием в разработке способов получения индола и его многочисленных производных была реакция, предложенная немецким химиком Эмилем Германом Фишером. Этот универсальный синтетический метод до сих пор используется в лабораторном и промышленном органическом синтезе. Он представляет собой цепочку превращений.
Сначала взаимодействием альдегида или кетона с фенилгдразином получают фенилгидразон:



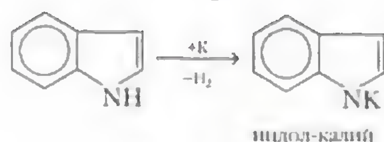
Затем фенилгидразон нагревают с концентрированной серной кислотой. В результате отщепляется ион аммония и пиррольный цикл замыкается:



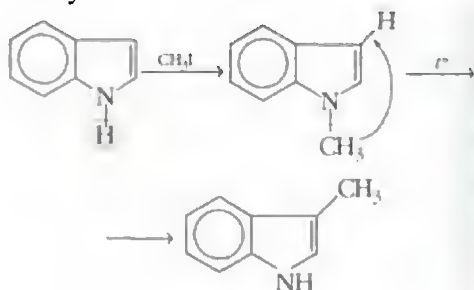
Метод Фишера позволяет получать не только индол, но и многочисленные его производные практически любого строения:



Химические свойства индола, его гомологов и производных сходны со свойствами пиррола. Этот гетероцикл, как и пиррол, обладает слабыми кислотными свойствами, реагируя с щелочными металлами с образованием продуктов, подобных неорганическим солям:

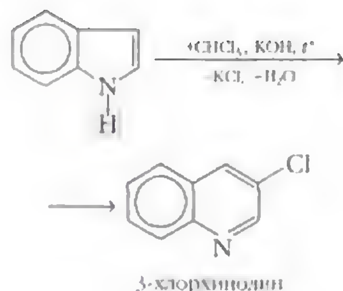


Для индола, как и для всех ароматических гетероциклов, основным типом химических превращений является замещение атомов водорода на различные группы. Замещающие группы вытесняют сначала самый подвижный атом водорода — при атоме азота. Однако, в отличие от пиррола, даже при небольшом нагревании они перемещаются не к первому, а ко второму от атома азота углеродному атому:



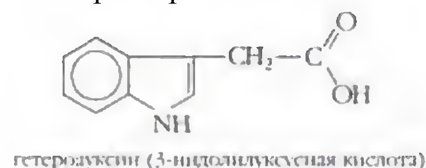
Бензольное ядро в индоле настолько неактивно, что реагенты, действу-

ющие на соединение, обходят его стороной, не затрагивая. При этом индол иногда бывает способен на необычные превращения пиррольного фрагмента своей молекулы. Если нагревать его с хлороформом и гидроксидом калия, то произойдёт расширение пиррольного цикла и получится новый бициклический гетероцикл — бензпиридин (хинолин):

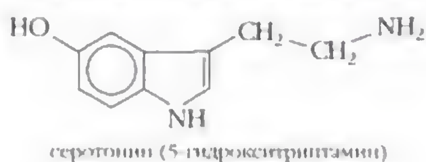


3-хлорхинолин

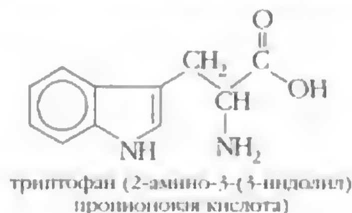
Индольное ядро служит основой молекул самых разнообразных природных веществ. Незаменимая для человеческого организма аминокислота — триптофан, важнейший медиатор (передатчик нервных импульсов) — серотонин, стимулятор роста растений (фитогормон) — гетероауксин, некоторые красители и алкалоиды содержат индольный гетероцикл:



гетероауксин (3-индолилуксусная кислота)



серотонин (5-гидрокситриптамин)



триптофан (2-амино-3-(3-индолил) пропионовая кислота)

Индол — не только важный промежуточный продукт органического синтеза, он также широко используется как душистое вещество и фиксатор запаха в парфюмерии.



Индол и некоторые его производные обусловливают запах цветов жасмина.

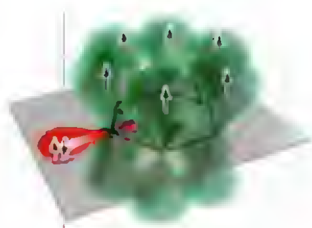
Это соединение обладает удивительным свойством: плохо очищенный от посторонних примесей, индол дурно пахнет, а вот у химически чистого индола, к тому же сильно разбавленного растворителем (например, этанолом), нежный цветочный аромат. Недаром индол содержится в цветочных эссенциях (в душистом масле жасмина его 2,5%).

АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ СОБРАТ БЕНЗОЛА (ПИРИДИН)

В мире органических молекул случаются необычные перестановки атомов, которые практически не изменяют «внешнего» вида молекулы, но приводят к существенным различиям в химических свойствах веществ.

Таковы, например, бензол и его структурный аналог — шестиатомный азотсодержащий гетероцикл пиридин.

Замена одного фрагмента — CH= в бензольном ядре на трёхвалентный атом азота не нарушает ароматичности цикла, так как число π-электронов в общем электронном облаке циклической молекулы при этом не уменьшается. Оно по-прежнему равно 6, и молекула пиридина соответствует «ароматическому» критерию Хюккеля.



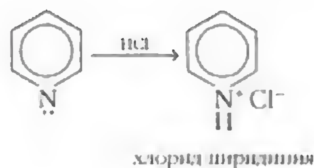
Строение π-системы молекулы пиридина.



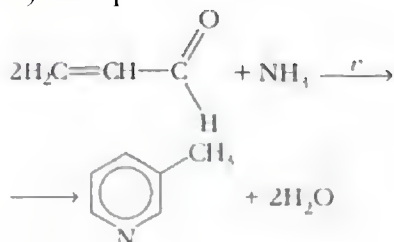
Перераспределение электронной плотности в молекуле пиридина.

В этом отношении пиридин представляет собой изоэлектронный (от *греч.* «изос» — «одинаковый») двойник бензола и по праву считается ароматическим гетероциклом. Но у атома азота сохраняется неподелённая электронная пара, не вовлечённая в π-систему пиридинового ядра, — совсем как у атома азота аминогруппы. Кроме того, более электроотрицательный, по сравнению с углеродом, азот «тянет» на себя общее «электронное облако» цикла, нарушая его симметрию.

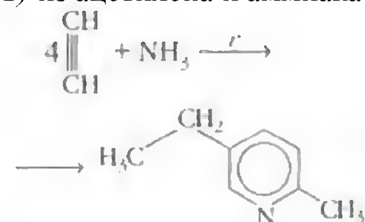
В итоге атомы водорода в пиридиновом ядре становятся неравноценными. Поэтому бензол и пиридин отличаются по химическим свойствам: пиридин напоминает бензол, в котором есть акцепторный заместитель, смещающий на себя электронную плотность ароматического ядра.
Пиридин — жидкость с сильным неприятным запахом, растворимая в воде. Пиридин проявляет слабые основные свойства и способен образовывать с сильными кислотами соли пиридиния:



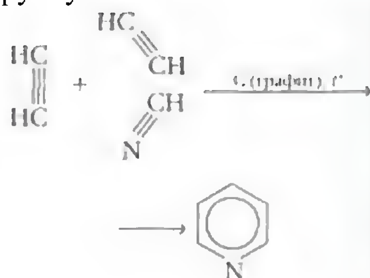
В такой реакции пиридин ведёт себя подобно третичным аминам. Удивительное сочетание свойств — ароматического цикла и третичного амина.
Впервые пиридин был выделен английским химиком Томасом Андерсоном (1819—1874) в 1849 г. из костного дёгтя — продукта сухой перегонки костей. А пять лет спустя он был обнаружен в каменноугольной смоле, из которой и ныне его извлекают в промышленных условиях.
Гомологи пиридина получают удобными синтетическими методами:
1) из акролеина и аммиака



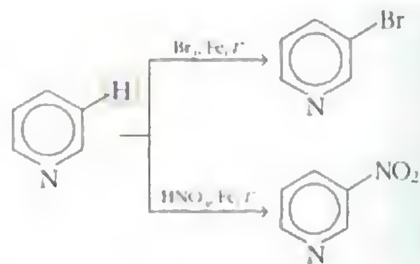
2) из ацетилена и аммиака



Английский химик Уильям Рамзай в 1877 г. предложил оригинальный способ получения пиридина в лабораторных условиях. Он пропускал смесь ацетилена и циановодорода через нагретую графитовую трубку:



К сожалению, этот способ не нашёл промышленного применения из-за низкого выхода продукта реакции и больших затрат энергии.
Основной тип химических превращений пиридина - - замещение атомов водорода в ароматическом ядре. По трудности замещения он напоминает нитробензол, причём группы направляются только к третьему от атома азота атому углерода гетероцикла:



Пиридиновое ядро легко гидрируется, превращаясь в пиперидиновый цикл:



Пиридин широко используется в промышленности в качестве растворителя и промежуточного продукта в органическом синтезе. С оксидом серы (VI) он образует комплекс, который применяется как мягкий реагент для сульфирования (введения группы —SO_3H) фурана, тиофена, пиррола и индола.

Пиридиновый гетероцикл входит в состав молекул некоторых витаминов группы B, лекарств, красителей, целого класса алкалоидов, к которому относится, в частности никотин.

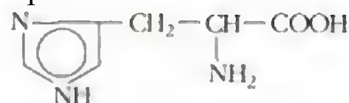
ГАЛЕРЕЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Содружество гетероциклических соединений не ограничивается пятиатомными фураном, тиофеном и пирролом, шестиатомным пиридином и бициклическим индолом. Это лишь основные детали природного молекулярного конструктора, из которого можно построить самые удивительные «здания».

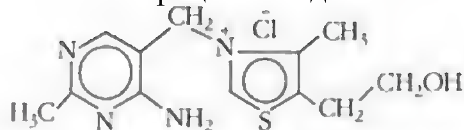
Один из приёмов, практикуемых природой, — замена атомов углерода на гетероатомы. Если модифицировать таким образом пиррол, то получатся сразу два новых пятиатомных гетероцикла:



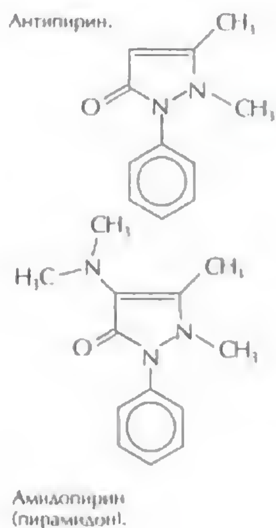
Пиразол составляет основу молекул двух старейших жаропонижающих и болеутоляющих средств — антипирина и амидопирина. А имидазольный цикл входит в состав незаменимой для человеческого организма аминокислоты — гистидина:



Подобным образом легко модифицировать тиофен, получив дважды гетероциклический тиазол. Такой гетероцикл входит в состав молекул витамина B_1:



А в гидрированном состоянии он присутствует в виде тиазолидинового ядра в пенициллановой кислоте —



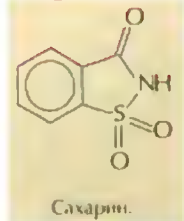
Амидопирин (пирамидон).

СЛАЩЕ САХАРА

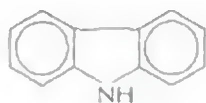
Сахарин — самый давний и наиболее известный пищевой заменитель сахара. Чтобы почувствовать его вкус, достаточно всыпать в железнодорожную цистерну с водой всего лишь ложку этого вещества! Впервые сахарин синтезировали в 1878 г. американские химики Аира Ремсен и Константин Фальберг. А случилось это так. В лаборатории профессора Ремсена работал молодой эмигрант из России Фальберг. Он занимался синтезом некоторых производных толуолсульфамида. Как-то Фальберг сел обедать, не вымыв как следует руки, и почувствовал, что пища подозрительно сладковата. Придя обратно в лабораторию, он начал проверять на вкус все реагенты, с которыми работал. Один из промежуточных продуктов синтеза оказался очень сладким. Вещество назвали сахарином. По своему строению это гетероциклическое соединение — имид *орто*-сульфобензойной кислоты.

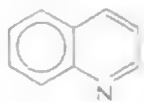
Сахарин не усваивается организмом и в небольших дозах безвреден, однако по вкусу отличается от сахара, так как слегка горчит. Кстати сказать, до синтеза сахарина считалось, что сладкими могут быть только природные соединения, поэтому никому не приходило в голову специально пытаться синтезировать такие вещества в лаборатории.

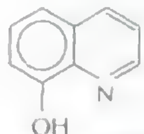
В 1884 г. другой американский химик, Дж. Берлинерблау, тоже случайно получил ещё одно сладкое вещество — 4-этокси-фенилмоче-вину $C_2H_5O—C_6H_4—NH—CO—NH_2$. Новое соединение было названо дульцином (от *лат.* dulcis — «сладкий»). Оно оказалось в 200 раз слаще сахара и в течение полувека применялось как подсластитель, пока не было доказано его вредное воздействие на здоровье человека.



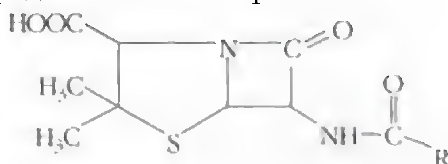
Сахарин.







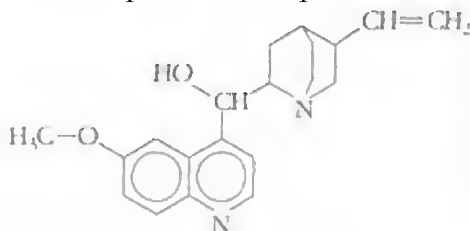
родоначальнике первых антибиотиков (пенициллинов):



Другой природный способ игры в молекулярный конструктор — сочетание гетероциклов с бензольными ядрами и друг с другом. Такой приём позволяет создавать ди-, три-, тетрациклические молекулы и открывает широкие возможности комбинаций самых разнообразных гетероциклов.

Сочетание индольного ядра с бензольным приводит к трициклическому карбазолу, а комбинация пиридинового ядра с бензольным — к бициклическому хинолину.

Спектр производных хинолина начинается с аналитического реагента — 8-гидроксихинолина и заканчивается таким молекулярным монстром, как алкалоид коры хинного дерева, первый антималярийный лекарственный препарат — хинин:



КОФЕИН. ТЕОБРОМИН

Всем известно, что лучший способ снять усталость после рабочего дня — выпить одну-две чашки крепкого чая или кофе.

В листьях чая и зёрнах кофе содержится от одного до трёх процентов алкалоида кофеина, являющегося производным пурина. При заваривании чая или приготовлении кофе кофеин переходит в раствор. В растениях кофеин образуется по сложной цепочке превращений из пуриновых оснований — аденина и гуанина. В промышленности его выделяют из отходов чайного производства, из несортовых кофейных зёрен, а также получают синтетически.

Кофеин $C_8H_{10}N_4O_2$ представляет собой бесцветные горькие на вкус шелковистые игольчатые кристаллы ($t_{пл}$=235 °C), легко растворимые в горячей воде и хлороформе.

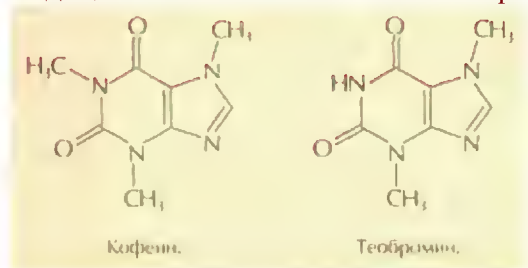
Кофеин применяется в медицине для подавления физической усталости, при отравлении наркотиками, при некоторых болезнях сердца, а также используется как средство, возбуждающее нервную систему, усиливающее дыхание и кровообращение. Небольшое количество кофеина входит в состав препаратов, снимающих головные боли (цитрамон, аскофен).

Кофеин содержится также в плодах (орехах) растения колы, экстракт из которых используется в производстве тонизирующего напитка кока-кола. Поэтому стакан кока-колы по количеству кофеина вполне может заменить чашку чая.

Кофеину родственно ещё несколько соединений, например теобромин $C_7H_8N_4O_2$, содержащийся в какао-бобах и шоколаде (до 0,6 %). Оба алкалоида аналогично действуют на организм человека: они повышают умственную и физическую работоспособность, временно снимают усталость, сонливость, усиливают работу сердца, обмен веществ, вызывают сужение сосудов и повышение кровяного давления.

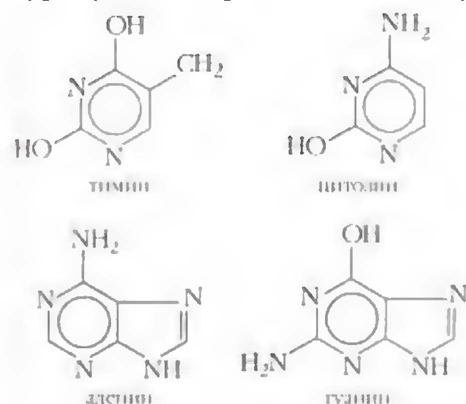


Именно поэтому людям, склонным к гипертонии (повышению кровяного давления), не рекомендуется злоупотреблять шоколадом и тонизирующими напитками. Теобромин применяется в медицине в качестве мочегонного средства.



Кофеин. Теобромин.

Использование сразу обоих приёмов приводит к важнейшим молекулярным блокам — пиримидину и пурину, от которых один шаг к буквам генетического кода — азотистым основаниям:



тимин цитозин аденин гуанин

Равным природе партнёром по игре в молекулярный конструктор человек пока не стал, но уже многому научился. Знания о строении и свойствах природных молекул позволили создать новую отрасль химии — органический синтез, который открывает путь к разумной власти над органическим веществом.

САМЫЕ ГОРЬКИЕ

Чувствительность языка неодинакова к различным вкусам. Первое место занимают вещества горькие. Это именно тот случай, когда ложка дёгтя портит бочку мёда. Действительно, вкус хинина или стрихнина, например, отчётливо ощущается, даже если развести их в воде в соотношении 1 : 100 000 и более (примерно чайная ложка вещества в 500 кг воды!).

Впервые хинин был выделен из коры хинного дерева, произрастающего в Южной Америке. Это белое кристаллическое вещество применяется как одно из самых эффективных средств против малярии. В очень малых количествах хинин добавляют к горчащим напиткам типа тоника, хорошо утоляющим жажду. Обнаружить это вещество можно не только по вкусу, но и по яркому нежно-голубому свечению под лучами ультрафиолетовой лампы.

Порошок нестерпимо горького хинина фармацевты обычно заключают в капсулы из желатина. Человек глотает капсулу, не ощущая никакого вкуса; потом в пищеварительном тракте желатин растворяется, и лекарство попадает в кровь. Однако описаны случаи, когда после приёма хинина в капсулах, исключающих непосредственный контакт лекарства с языком, люди жаловались на горький вкус во рту. Вероятно, попав в кровь, хинин возбуждает вкусовые нервы «изнутри языка».

Хинин относится к классу алкалоидов — так называют природные соединения, выделяемые обычно из растений и содержащие в молекуле один или несколько атомов азота. Вообще среди алкалоидов много горьких и очень горьких веществ, например кофеин, никотин, стрихнин. Известно более тысячи алкалоидов, и многие из них не только горькие, но и ядовитые (стрихнин, кураре). Возможно, ощущение их отвратительного вкуса выработалось у человека в процессе эволюции как защитная реакция организма против отравления.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. УГЛЕРОД +...

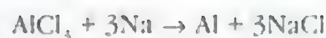
НАЧАЛО «НОВОЙ ХИМИИ»

Элементоорганическая химия строит мост между органической и неорганической химией. По мере развития и роста элементоорганической химии этот мост становится массивом, смешивающим воедино оба материка химии.

А. Н. Несмеянов



В 1823 г. датский фармацевт Вильям Кристофер Цейзе (1789—1847) при кипячении платинохлороводородной кислоты в этиловом спирте впервые выделил комплекс металла с этиленом - $K[PtCl_3(CH_2{=}CH_2)]\cdot H_2O$. Результат был столь необычен, что многие химики вообще не поверили в существование подобных соединений, ведь соль Цейзе явно не принадлежала ни к одному из известных в то время классов веществ. Потому-то Юстус Либих и считал результаты Цейзе ошибкой эксперимента. Однако в 1849 г. английский химик Эдуард Франкленд (1825—1899) случайно открыл ещё одно соединение этого типа. Приступая к опытам, учёный рассчитывал получить свободный этил — по аналогии с реакциями активных металлов с солями:


$$AlCl_3 + 3Na \rightarrow Al + 3NaCl$$


$$C_2H_5I + 0{,}5Zn \rightarrow \cdot C_2H_5\cdot + 0{,}5ZnI_2.$$



Элементоорганические соединения — граница миров неорганической и органической химии.

Обнаруженная Франклендом жидкость по свойствам вполне соответствовала гипотетическому «этилу»: она активно реагировала с галогенами, водой и даже воздухом. Однако в ней со-

держался цинк, причём его было много — больше половины (52,94%). И от лавров первооткрывателя свободного этила пришлось отказаться.

Дальше события развивались довольно быстро: в 1852 г. немецкий химик Карл Якоб Лёвих (1803— 1890) получил оловоорганические соединения, в 1853 г. «в игру» вступил свинец, в 1863 г. Ш. Фридель синтезировал первое кремнийорганическое соединение, а в 1865 г. Дж. Бактон и Уильям Одлинг (1829—1921) получили первые алюминийорганические соединения. И чем больше появлялось подобных соединений, тем яснее становилось их особое положение в химии. С одной стороны, они были похожи на органические, а с другой — имели свойства, явно унаследованные от неорганических «родителей». Так возникала новая химия — химия элементоорганических соединений. Правда, сам термин введён только в XX в. выдающимся советским учёным, академиком Александром Николаевичем Несмеяновым (1899—1980).

Деление веществ на органические и элементоорганические в достаточной степени условно. Согласно общепринятому определению, элементоорганические соединения содержат
связь углерод-элемент. Однако учёные не всегда сходятся в том, какие именно элементы здесь имеются в виду. К ним безусловно относят все металлы. Промежуточное положение между элементами, образующими органические соединения, и их собратьями, входящими в состав элементоорганических, занимают B, Si, Ge, Al, Se, Te. Иногда в эту компанию зачисляют и серу с фосфором. Получается, что элементоорганическими можно считать производные почти всех элементов таблицы Менделеева. По разным причинам некоторые из них до сих пор нельзя назвать хорошо изученными: например, органические производные цезия или рубидия обладают невероятной реакционной способностью, работа с ними требует значительных усилий, а потому пока не закончена.

ОСНОВА ОСНОВ

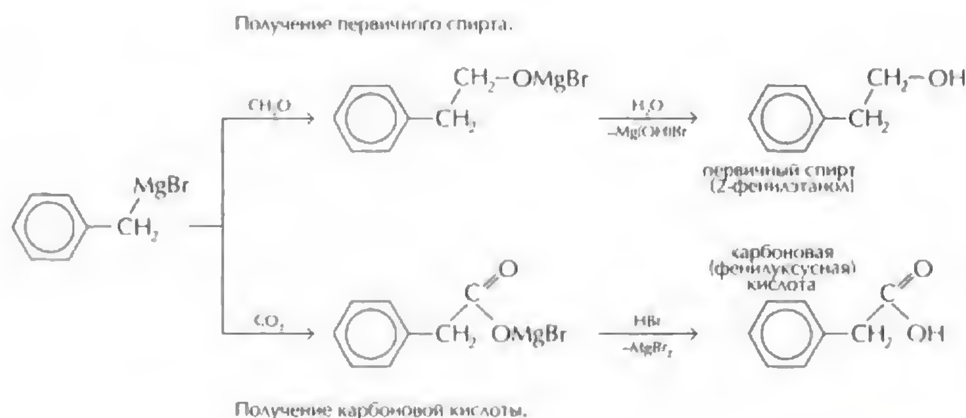
В 1855 г. при попытке выделить органический радикал бутил в реакции бутилбромида с натрием Шарль Вюрц вместо бутила получил продукт его «сдваивания» — октан: $C_4H_9Br \rightarrow$«C_4H_9»$+NaBr$; 2«C_4H_9»$\rightarrow C_8H_{18}$.

По одной из современных версий, механизм этой реакции включает в себя образование натрийорганического соединения C_4H_9Na с его последующим взаимодействием с C_4H_9Br.

С 60-х гг. XIX в. благодаря усилиям Франкленда начала стремительно развиваться химия цинкорганических соединений. А в 1899 г. учёный определил условия, при которых в реакции участвуют магнийорганические соединения. Однако все попытки выделить их заканчивались неудачей.

Главная проблема заключалась в том, что их считали подобными цинкорганическим, которые были достаточно хорошо изучены, и пытались получить аналогичными методами. Однако цинкорганические соединения — летучие жидкости, а магнийорганические — твёрдые солеподобные вещества, следовательно, для их получения нужен другой подход. И такой подход был найден уже в 1900 г.,

*Реакция Вюрца — первый способ конструирования углеродного скелета органических молекул: $2C_4H_9Br + 2Na \leftrightarrow C_8H_{18} + 2NaBr$.



когда французский химик Виктор Гриньяр (1871 — 1935) взял в качестве растворителя диэтиловый эфир и реакция магния с алкилгалогенидами (в данном случае с C_2H_5I) пошла настолько бурно, что её пришлось даже слегка «притормозить», охлаждая колбу: $Mg + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5MgI$. С этого момента началась история реактивов Гриньяра — ключевых реагентов современной органической химии. На сегодняшний день количество работ, посвящённых химии таких соединений, исчисляется десятками тысяч. За разработку нового метода органического синтеза с использованием реактивов, носящих его имя, в 1912 г. Гриньяр был удостоен Нобелевской премии.

Отличительная черта элементоорганических соединений щелочных и щёлочноземельных металлов — высокая химическая активность, возрастающая от лития к цезию и от бериллия к барию. Так, метилкалий CH_3K и изоамилкалий $C_5H_{11}K$ воспламеняются на воздухе. Аналогичные соединения рубидия и цезия столь энергично реагируют с кислородом, что загораются даже в растворах, если из них не удалён воздух. И получение таких соединений, и работа с ними требуют высокой осторожности и крайне трудоёмки. Поэтому химики предпочитают иметь дело с менее активными литий- или магнийорганическими соединениями, в крайнем случае — с производными натрия.

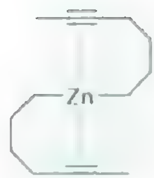
КОРОЛЕВА РЕАКЦИЙ

Виктор Гриньяр писал о магнийорганических соединениях, что они в руках химика подобны скрипке в руках умелого музыканта. Действительно, использование магнийорганических соединений открывает практически неисчерпаемые возможности органического синтеза. Реактивы Гриньяра взаимодействуют с альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, азосоединениями и т. д. Спектр получаемых продуктов, безусловно, столь же разнообразен (см. схему).

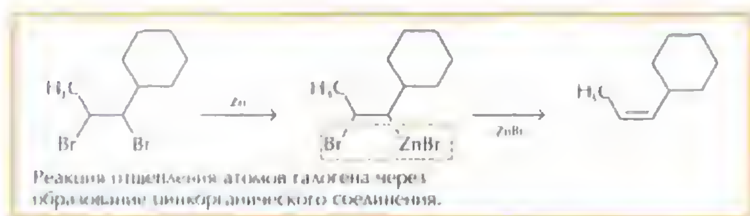
С реактивами Гриньяра также взаимодействуют и многие неорганические соединения, содержащие кратную связь, — диоксиды углерода, серы, селена, теллура.

ВСЁ НАЧИНАЛОСЬ С ЦИНКА

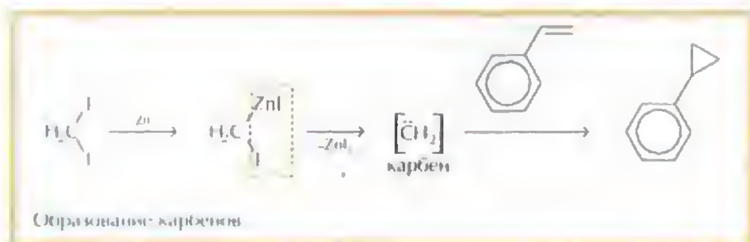
Реальная химия элементоорганических соединений началась с цинкорганических соединений, которые оказались весьма полезными, например для надёжного, достаточно хорошо воспроизводимого и предсказуемого метода синтеза спиртов. Так, при работе над теорией химического строения Бутлерову потребовалось соединение, содержащее четвертичный атом углерода. В то время подобные соединения не были изучены. Взаимодействие ацетона с диметилцинком



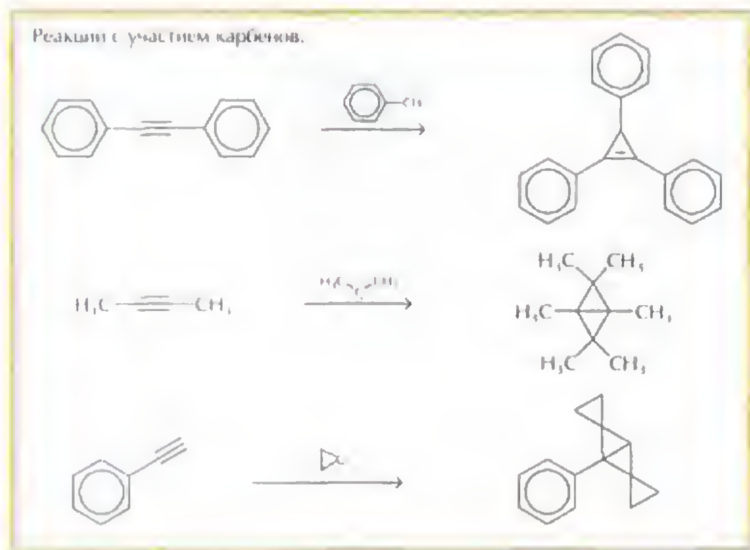
Пример цинкорганического соединения.



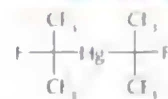
Реакция отщепления атомов галогена через образование цинкорганического соединения.



Образование карбенов



Реакции с участием карбенов.



Бис(перфторизопропил)ртуть.

привело к желаемому третичному бутанолу $(CH_3)_3COH$. Правда, впоследствии оказалось, что такие реакции проходят с большими выходами, если цинк заменить на магний.

Сейчас цинкорганические соединения чаще всего применяют в органической химии для проведения реакций отщепления двух атомов галогена. Обычно при этом образуется двойная связь.

Если два атома галогена находятся у одного атома, то цинкорганические соединения легко их отщепляют с образованием карбена — частицы, содержащей двухвалентный углерод.

Карбены отличаются высокой активностью и легко присоединяются к двойной или тройной связи с образованием циклопропанового кольца. Эта реакция получила название «циклопропанирование по Симмонсу — Смиту» по имени учёных Ховарда Симмонса (родился в 1929 г.) и Рональда Смита (родился в 1930 г.), исследовавших её.

Широкое применение реакция нашла в 50-х гг. XX в., когда проводились интенсивные исследования эффективности различных видов ракетного топлива. Потребовались методы простого введения в молекулу большого количества циклопропановых колец, которые

обеспечивали бы высокую теплоту сгорания. Здесь и пригодились карбены. Оказалось, что можно получить даже циклопропилкарбен и «вязать» из циклопропанов цепочки.

РТУТЬОРГАНИКА

Ртутьорганические соединения известны довольно давно. И так же давно они привлекают внимание химиков. С одной стороны, эти соединения, в отличие от цинковых аналогов, воспламеняющихся на воздухе, очень устойчивы. Например, бис(перфторизопропил)-ртуть не разрушается при контакте с кипящей концентрированной азотной кислотой!

С другой стороны, ртутьорганические соединения вступают в реакции, необычные и интересные с точки зрения органической химии. Если в молекуле органического вещества есть связь С=С, то атом ртути легко образует с ней комплекс. Это значительно облегчает различные реакции присоединения к двойной углерод-углеродной связи. Данное свойство было использовано русским химиком Михаилом Григорьевичем Кучеровым (1850—1911) для присоединения воды к ацетиленам.

Одно время такая реакция применялась в промышленности для получения ацетальдегида. Но из-за высокой токсичности соединений ртути она была вытеснена другим, более экологически чистым методом —

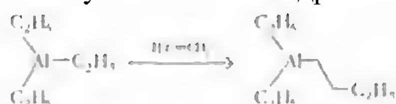
окислением этилена в присутствии солей меди и палладия. А в лабораторных исследованиях реакция Кучерова используется и по сей день.

Ядовитые свойства ртутьорганических соединений нашли и практическое применение. Так, гранозан C_2H_5—Hg—Cl используется в сельском хозяйстве как средство для борьбы со многими грибковыми и бактериальными болезнями растений: гнилями, головнёй и т. п. Для этого семена перед посадкой обрабатывают (протравляют) раствором или порошком соединения. Правда, из-за многочисленных смертельных случаев при обращении с ртутными протравами сейчас отдают предпочтение менее опасным заменителям.

АЛЮМИНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

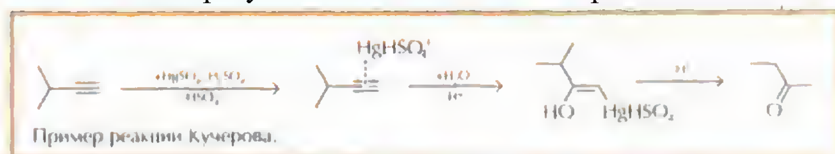
Долгое время алюминийорганические соединения, впервые полученные в 1865 г. Дж. Бактоном и У. Одлингом при нагревании алюминия с диалкилртутью, не представляли хоть сколько-нибудь заметного практического интереса. Ситуация коренным образом изменилась в начале 50-х гг. XX в., когда были открыты алюминийорганические катализаторы полимеризации олефинов.

Достаточно давно было известно, что триэтилалюминий реагирует с этиленом. При этом молекула этилена внедряется в связь алюминий-утлерод:



Однако для получения полимера такая реакция не годится — идёт медленно, да и цепочки получаются коротенькие.

В 1953 г. немецкий химик Е. Хольцкамп, изучая эту реакцию, получил совершенно неожиданный результат: вместо жидкого триалкилалюминия автоклав заполнила твёрдая белая

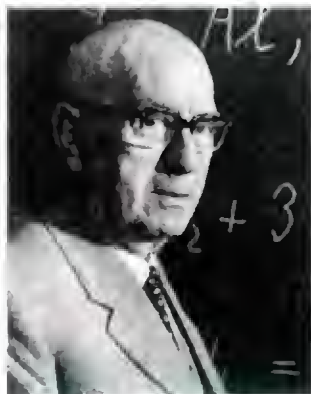


Пример реакции Кучерова.

масса, оказавшаяся полиэтиленом. Эксперимент долго не удавалось воспроизвести. В конце концов выяснилось, что лаборант просто забыл тогда отмыть автоклав от соединений никеля. В результате реакции восстановления триэтилалюминием в одной из трещин образовались мельчайшие частички никеля. Благодаря его присутствию и произошла полимеризация. После

того как это обнаружилось, уже вся лаборатория, в которой под руководством Карла Циглера (1898— 1973) работал Хольцкамп, перебирала добавки к триэтилалюминию. Оказалось, что полимеризация происходила при добавлении галогенидов переходных металлов из групп титана, ванадия и хрома. Но наибольший эффект наблюдался при использовании $TiCl_4$. Полимеризация этилена в присутствии $TiCl_4$ и $(C_2H_5)_3Al$ шла и при атмосферном давлении и комнатной температуре, но сильно ускорялась при их повышении. Разработки лаборатории Циглера стали основой промышленного производства полиэтилена, организованного знаменитой фирмой «Дюпон». Полимер, получаемый при помощи катализатора Циглера, имеет линейную структуру и обладает гораздо большей прочностью и термостойкостью, чем разветвлённый, который образуется при некаталитической реакции полимеризации.

В лаборатории итальянского химика Джулио Натты (1903—1979) проводились исследования полимеризации другого алкена — пропилена. В этом случае задача оказалась значительно сложнее: для полипропилена важную роль играет регулярность строения полимера. Было установлено, что при использовании катализатора, предложенного ранее Циглером, полипропилен получается с высоким содержанием изотактических полимерных молекул, а значит, обладает высокой прочностью и упругостью. Дело в том,

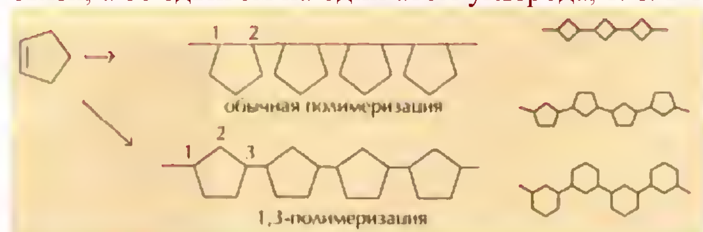


Карл Циглер.

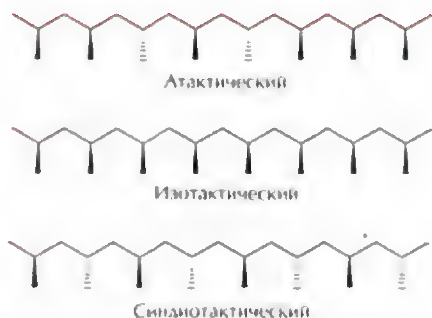
ОЖЕРЕЛЬЕ ИЗ ЦИКЛОВ



Интересные результаты были получены при полимеризации циклоалкенов с использованием катализаторов Циглера — Натты. Во-первых, полимер образуется не на месте бывшей двойной связи, а со сдвигом на один атом углерода, т. е. в 1,3-положении.



Во-вторых, подобные полимеры обладают исключительной термостойкостью. Полициклопентен плавится при 395 °С, полициклобутен — при 485 °С, а полициклогексен — при 600 °С, что сопоставимо с температурой размягчения оконного стекла.
Не много можно найти органических соединений, которые бы не разлагались при такой температуре.



Заместители в полипропилене могут находиться по разные стороны полимерной цепи. Если они расположены беспорядочно, полимер называется атактическим; если же все заместители находятся по одну сторону цепи — изотактическим. В синдиотактическом полимере положение заместителей чередуется.



Джулио Натта.

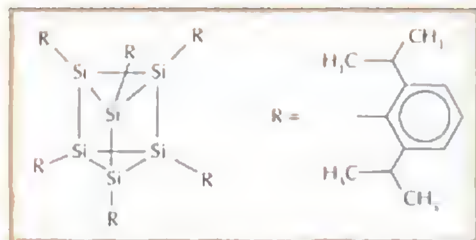
что изотактические молекулы в твёрдом состоянии сворачиваются в спираль, образуя некое подобие молекулярной пружины. Такая конструкция обладает большей способностью к растяжению, чем линейная молекула полиэтилена.
В 1963 г. за разработку катализаторов полимеризации алкенов Карл Циглер и Джулио Натта были удостоены Нобелевской премии, а подобные катализаторы стали называться катализаторами Циглера — Натты.

КРЕМНИЙ И ИЖЕ С НИМ

Кремний и углерод — близкие родственники. Многие соединения кремния имеют углеродные аналоги, а сам он, как и углерод, может образовывать цепочки атомов. Неслучайно поэтому в научной фантастике встречаются рассуждения на тему «кремниевых» миров — биологических систем, в которых роль углерода в построении молекул играет кремний.
Однако вероятность существования кремниевых организмов даже в дальнем космосе крайне мала. Пока не удалось построить кремниевый аналог хоть сколько-нибудь сложной биологический молекулы. К концу XX в. получены соединения, содержащие кремниевые цепочки длиной до пяти атомов. И если гексаметилдисилан $(CH_3)_3Si—Si(CH_3)$.. достаточно устойчив, то уже производное трисилана $(CH_3)_3Si—Si(CH_3)_2—Si(CH_3)_3$ легко окисляется на воздухе. А соединения, содержащие цепочки из четырёх или пяти атомов кремния, на воздухе

самовоспламеняются. Синтезирован только один аналог алкенов — тетрамезитилдисилен; в нём атомы кремния со всех сторон «прикрыты» триметилбензольными (мезитиленовыми) кольцами. Кремниевые аналоги алкинов и более сложных органических молекул получить пока не удалось.

Стабильность кремнийорганических соединений заметно увеличивается при переходе от силанов к силоксанам. В основе их молекул —



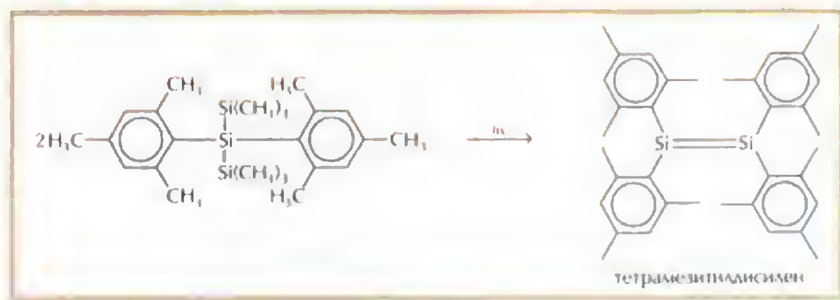
цепочки, в которых чередуются атомы кремния и кислорода. Силоксановые полимеры имеют широкое применение: от медицинских имплантантов до смазочных материалов. Для синтеза силоксанов используют дизамещённые хлорсиланы $(CH_3)_2SiCl_2$. Они реагируют с водой, образуя дизамещённые дисиланолы $(CH_3)_2Si(OH)_2$, которые легко теряют молекулы воды, а в результате всех этих процессов возникают полимерные силоксаны.

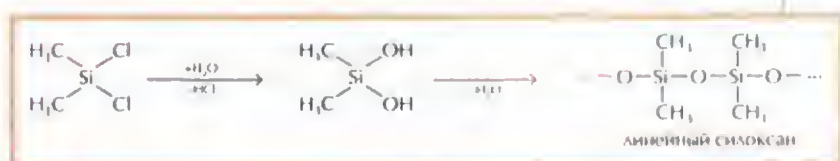
Изменяя условия полимеризации, можно получить молекулы разной длины, которые будут обладать различными физическими свойствами. Так, полимеры с короткими цепочками — жидкости. Высокомолекулярные силоксаны — отличные смазки, сохраняющие полезные свойства в очень широком интервале температур — от -100 до 300 °С. Это позволяет использовать силоксановые смазки даже в условиях антарктической зимы при -70 °С, когда углеводородные смазки затвердевают.

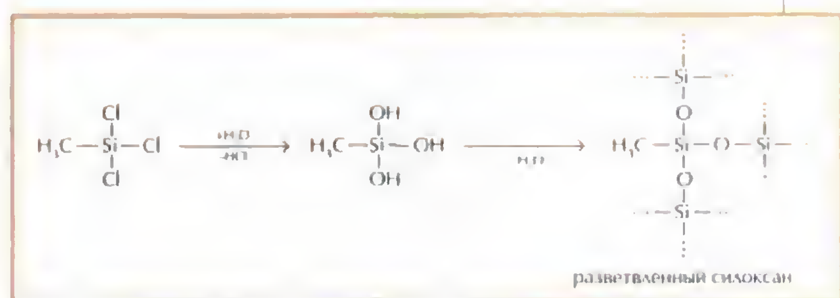
Более длинные силоксановые молекулы образуют каучуки, которые в отличие от обычной резины сохраняют эластичность при температуре почти до —90 °С и более устойчивы к агрессивным реагентам. Благодаря высокой инертности и стойкости к истиранию они применяются в медицинской технике, например в аппаратах искусственного сердца и искусственной почки. А в качестве подошвы для обуви силоксановые каучуки не имеют конкурентов по износостойкости.

Силоксановые полимеры используются в медицине и для создания разнообразных имплантантов мягких тканей. Они химически инертны и не отторгаются организмом. Силоксановые имплантанты часто не совсем корректно называют силиконовыми.

Силоксаны обладают ещё одним замечательным качеством — они не смачиваются водой. Это свойство нашло самое широкое практическое применение. Вот лишь несколько примеров. Взлётно-посадочной полосе с силоксановым покрытием не страшно обледенение вода, не задерживаясь, скатывается с неё. Корабль, корпус которого







окрашен силоксановыми красками, сможет развить большую скорость. Заодно уменьшится и обрастание корпуса ракушками — ведь за скользкое днище моллюскам труднее уцепиться.



Для уменьшения смачиваемости поверхность взлётно-посадочной полосы обрабатывают силоксаном.

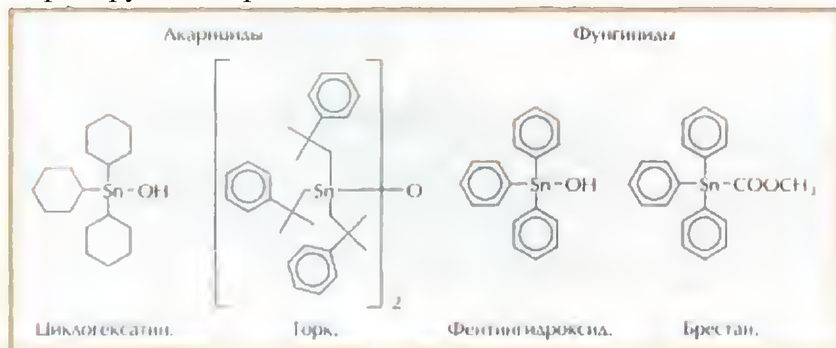
Если обработать силоксановыми полимерами поверхность зубного протеза или пломбы, то они служат значительно дольше: слюна их не смачивает, и они разрушаются медленнее. А пропитанные силоксанами ткани становятся водоотталкивающими.

ОТ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА АО ПАМЯТНИКОВ

Широкое применение в самых разных областях получили и оловоорганические соединения. В основном они используются как стабилизаторы одного из самых распространённых пластиков — поливинилхлорида. Чистый поливинилхлорид начинает разлагаться и темнеть при 110 °С,

тогда как его термическая переработка возможна только при 180 °С. Добавление производных диоктилстаннана типа $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ значительно повышает температуру разложения этого полимера, и его обработка становится гораздо легче.

Некоторые оловоорганические соединения довольно токсичны, в отличие от малотоксичных неорганических производных этого металла. Так, весьма ядовиты моно- и тетразамещённые станнаны $RSnX_3$ и R_4Sn, но особенно — тризамещённые R_3SnX: они блокируют энергообмен в живой клетке. А вот механизм токсического действия дизамещённых станнанов пока не выяснен. Именно токсические свойства тризамещенных станнанов оказались наиболее востребованы. Производные трибутилолова используются как высокоэффективные дезинфицирующие средства.



Однако применять их вместо иода или зелёнки всё-таки не стоит — бактерии они, конечно, уничтожат, но и обладателю раны не поздоровится.

А вот в тех местах, где микроорганизмы подлежат абсолютному и безжалостному искоренению, например на стенах, полах и перекрытиях больниц, бензоат трибутилолова $(C_4H_9)_3SnOCOC_6H_5$ в смеси с формалином применяется как антисептик широкого спектра действия, убивающий бактерии, грибки и даже некоторые вирусы. Антигрибковая эффективность оловоорганических соединений используется при создании фунгицидных препаратов для обработки деревянных и каменных изделий. Оксидом трибутилолова $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$ можно пропитать деревянные шпалы, и они будут служить намного дольше.

Оловоорганические соединения нашли применение даже в монументальной архитектуре: на обработанной ими поверхности каменных памятников не растёт мох, и она дольше остаётся чистой и гладкой. При создании необрастающих покрытий для днищ кораблей в качестве биоцидных добавок (от *греч.* «биос» — «жизнь» и *лат.* caedo — «убиваю») используются фториды трибутил- и трифенилолова R_3SnF. Кислородные производные тризамещённого олова используются в сельском хозяйстве для борьбы с грибковыми заболеваниями (фунгициды, от *лат.* fungus — «гриб») и растительноядными клещами (акарициды, от *греч.* «акарис» — «клещ»).

Фенилтрихлорстаннан $C_6H_5SnCl_3$ можно использовать для вулканизации силоксановых каучуков. Высокоплотные полимеры, которые получаются при этом, не так эластичны, зато они обладают хорошей термо- и износостойкостью.

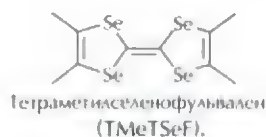
ПРОТИВ ДЕТОНАЦИИ

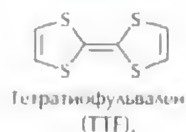
Если в неорганических соединениях свинец чаще всего двухвалентен, то для элементоорганических более

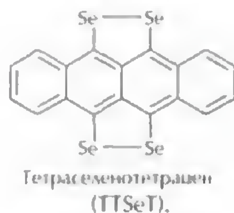
характерна валентность свинца, равная четырём. Тетраэтилсвинец был известен ещё с 1853 г. Длительное время, начиная с 1923 г., он использовался как антидетонатор в моторном топливе (см. статью «Бесценное топливо»).
Это приводило к сильному загрязнению окружающей среды. Кроме того, соединения свинца быстро выводили из строя катализаторы очистки выхлопных газов от оксида углерода. В результате количество фильтров на выхлопной трубе стало резко увеличиваться, а сам автомобиль начал превращаться в химическую лабораторию в миниатюре. Дешевле оказалось получать более дорогой, но в то же время более качественный бензин, чем решать проблемы с очисткой от свинца продуктов сгорания этилированного бензина.

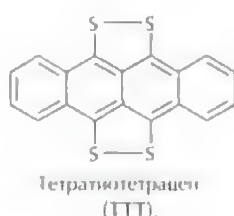
БОЕВОЕ ОТРАВЛЯЮЩЕЕ ЛЕКАРСТВО

Мышьякорганические соединения вполне могут считаться «патриархами» среди элементоорганических соединений. Их история началась ещё в 1760 г., когда фармацевт французской армии Луи Клод Кадэ (1731— 1799) проводил перегонку ацетата калия с оксидом мышьяка(III). Сейчас уже сложно установить, что было целью того эксперимента. В результате же получилась жидкость с отвратительным чесночным запахом, самовоспламеняющаяся на воздухе. Поскольку это было явно не то, что хотел получить любознательный аптекарь, то исследовать жидкость он не стал.
Про загадочное соединение вспомнили только в следующем веке. Роберт Бунзен, изучая жидкость Кадэ, обнаружил в ней углерод, кислород, водород и мышьяк. В роли «крёстного отца» выступил Якоб Берцелиус, выделивший это вещество в чистом виде. Формула жидкости Кадэ — $(CH_3)_2As—O—As(CH_3)_2$, а название — окись какодила (от *греч.* «какос» — «дурной» и «одорос» — «запах»).
Мышьяк с давних пор имел репутацию отравителя. И хотя изначально это относилось к содержащим его неорганическим соединениям, мышьякорганические вещества оказались ещё более зловредными. В 1912 г. было получено соединение, названное люизитом — по имени американского химика У. Ли Льюиса (1878—1943). Как выяснилось, 2-хлорвинилдихлорарсин (люизит) $ClCH{=}CHAsCl_2$ обладает сильным кожно-нарывным действием, поэтому в конце Первой мировой войны он был предложен в качестве отравляющего вещества. К счастью, в боевых целях люизит никогда не использовали.
Высокая токсичность присуща и другим хлорарсинам. Алкилдихлорарсины, например этилдихлорарсин $C_2H_5AsCl_2$, по ядовитости сопоставимы с люизитом. Производные дифениларсина не столь токсичны, зато сильно раздражают слизистую оболочку глаз и дыхательных путей. Например, если концентрация дифенилцианарсина $(C_6H_5)_2AsCN$ составляет всего 0,5 мг на 1 л воздуха, то человек без защитных средств не может находиться в такой атмосфере более одной-двух минут из-за сильнейшего раздражения глаз и органов дыхания.
Почти до конца XIX в. бичом всего человечества были инфекционные болезни. В борьбе с ними немаловажную роль играли, несмотря на высокую токсичность, соединения ртути и мышьяка. Долгое время соли мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, служили единственным эффективным средством против возвратного тифа, амёбной дизентерии, малярии, сифилиса. Только в 1896 г. французский химик Арман Готье (1837—1920) ввёл в медицинскую практику соли какодиловой кислоты $(CH_3)_2As(O)(OH)_2$. Они во многих отношениях оказались лучше неорганических соединений мышьяка: более эффективны и менее ядовиты.
И в современной медицине мышьякорганические препараты находят своё применение — хотя, конечно, не столь широкое, как раньше.


Тетраметилселенофульвален (TMeTSeF).


Тетратиофульвален (TTF).


Тетраселенотетрацен (TTSeT).


Тетратиотетрацен (TTT).

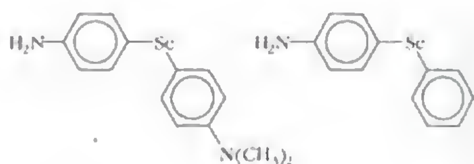
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ «ЛУННОГО» И «ЗЕМНОГО» ЭЛЕМЕНТОВ

Органические соединения селена и теллура пользуются дурной славой среди химиков. Для работы со многими из них, в особенности с легколетучими соединениями, требуется специальная техника. Так, в одной из научных публикаций авторы сообщали, что для проведения опытов с алкильными производными селена пришлось построить отдельную лабораторию. И не из-за особой токсичности или взрывоопасности, а из-за запаха! В современной англоязычной научной литературе соединения селена и теллура удостоились эпитетов «зловонный» и «смрадный». Но невзирая на это химики активно работают с такими веществами — на основе органических производных серы и селена получены полимеры с высокой электропроводностью, настоящие «органические металлы»!

Соли типа $[TMeTSeF]^+BF^-_4$ обладают электропроводностью на уровне обычных металлов. Более того, сопротивление у них при охлаждении падает значительно быстрее, чем у металлов. Учёные надеялись, что температура перехода в сверхпроводящее состояние у них будет достаточно высокой. Однако выяснилось, что при охлаждении до -100 °C сопротивление скачкообразно увеличивается и они становятся изоляторами. Оказалось, что в обычных условиях молекулы «органических металлов» образуют проводящие цепочки. При -100 °C эти цепочки распадаются и проводимость исчезает.

Лишь в 1980 г. был открыт первый настоящий органический сверхпроводник. Им оказался перхлорат $[TMeTSeFe]^+ClO^-_4$, который становится сверхпроводником при охлаждении до 1,2 К (-272 °C).

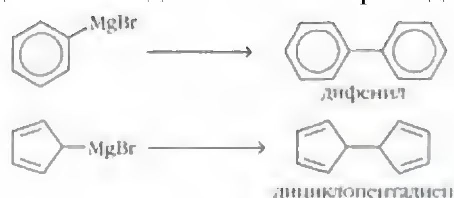
Теперь обратимся к другой области научных знаний. В последнее время всё больше учёных приходит к выводу, что процессы старения связаны с накоплением живой клеткой свободных радикалов. Они образуются в процессе дыхания и, будучи весьма химически активными, могут нарушать структуру ДНК, возможно, даже инициируют процесс перерождения здоровых клеток в злокачественные. Оказалось, что аминодиарилселениды являются одними из наиболее эффективных на сегодняшний день антиоксидантов — «ловушек» для радикалов.



К сожалению, из-за высокой токсичности использовать их в медицинской практике пока невозможно. В других же областях селеновые антиоксиданты находят широкое применение. Так, производные $H_2N(CH_2)_6SeO_2R$ применяются для отбеливания бумажной массы. Незначительные добавки соединений селена существенно увеличивают светостойкость различных красителей.

«СЭР СЭНДВИЧ»

В 1951 г. шотландский химик Питер Посон поручил выполняющему у него дипломную работу Т. Кили синтезировать дициклопентадиен. При взаимодействии реактива Гриньяра с солями некоторых тяжёлых металлов обычно происходит сдваивание радикалов. Ожидалось, что циклопентадиенилмагнийбромид в присутствии трихлорида железа даст желаемый продукт:



*В современной научной литературе символом Me обозначают CH3-группу.

Однако совершенно неожиданно было выделено ярко-оранжевое твёрдое вещество, не имеющее ничего общего с дициклопентадиеном — бесцветной жидкостью. Элементный анализ показал наличие в нём углерода, водорода и железа. Химики пришли к выводу, что получено первое стабильное железоорганическое соединение, и приписали ему формулу дициклопентадиенилжелеза.

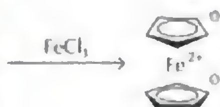


Эта формула хотя и не противоречила данным анализа, но не объясняла химических свойств полученного соединения. Так, например, двойная связь в молекуле явно отсутствовала, несмотря на то что по формуле их должно было быть целых четыре.

В 1952 г. Роберт Бёрнс Вудворд (1917—1979) исследовал это вещество спектральными методами. Обнаружилось, что линий, соответствующих двойной связи, в спектре не было; кроме того, спектр указывал на высокую степень симметричности молекулы. Единственным вариантом оказалась структура «сэндвича» — в ней между двумя циклопентадиеновыми кольцами находился атом железа. Тогда же появилось и название — ферроцен. Данные рентгеноструктурного анализа позднее подтвердили это предположение.

До недавнего времени ферроцен был экзотическим соединением. Однако уже в 90-х гг. он стал вполне обычным веществом. Более того, химики начали обнаруживать его практически в любой органической реакции с участием соединений железа. По этому поводу даже появилась шутка, что после открытия ферроцена началась «ферроценовая смерть Вселенной», т. е. рано или поздно всё железо во Вселенной превратится в феноменально стабильный ферроцен. Помимо железа, соединения, подобные ферроцену, способны образовывать и другие металлы, например кобальт, никель, титан.





ферроцен

Устойчивость ферроцена представляет собой удивительное явление не только для металлоорганической, но и для органический химии. Он выдерживает температуру до 400 °С, растворяется без изменений в концентрированной серной кислоте. При растворении в азотной кислоте ферроцен превращается в стабильный ферроцений-катион — формально производное Fe^{3+}. Соединения ферроцения легко восстанавливаются до ферроцена. Ферроцен во многом ведёт себя подобно бензолу. Циклопентадиеновое кольцо в нём легко ацилируется и алкилируется, в него можно ввести металл — ртуть, магний или литий. Металлированные ферроцены легко превращаются в нитро- или галогенопроизводные.

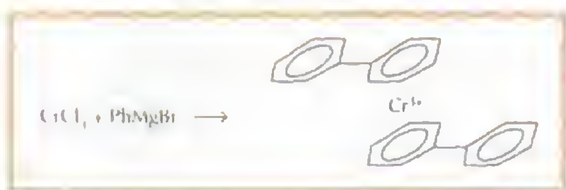
В соответствии с правилом Хюккеля наиболее стабильные комплексы для n=4 должны иметь 18 связующих электронов. Например, в состав ферроцена входит 2 циклопентадиенильных аниона, которые дают по 6 электронов. У атома железа 8 валентных электронов (d^6s^2). Поскольку в состав ферроцена входит катион железа Fe^{2+}, то остаётся 6 валентных электронов. А общее количество электронов: 6+6+6=18.

Атом кобальта содержит 9 валентных электронов (d^7s^2). Общее количество валентных электронов в кобальтоцене — 19, и потому комплекс менее стабилен. При окислении до катиона кобальтоцения ион кобальта теряет ещё один электрон, и стабильность образовавшегося соединения значительно повышается.

*Циклопентадиенильный анион образуется при отщеплении протона от молекулы циклопентадиена. При этом в пятичленном цикле остаётся шесть электронов, которые образуют систему делокализованных π-электронов.

ЛИГАНДЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ

Число электронов	Нейтральные лиганды	Заряженные лиганды
2	CO, PR_3, алкены	CH_3^-, + , 2+
3	—	$[CH_2—CH=CH_2]$
4		—
6		2−, −, −
8		
10		2−



Аналогичная ситуация и с никелем. В молекуле никелоцена 20 валентных электронов, и наиболее стабилен двухзарядный катион.

Существуют комплексы и с меньшим числом электронов. Так, титаноцен имеет 14 электронов, а ванадоцен — 15.

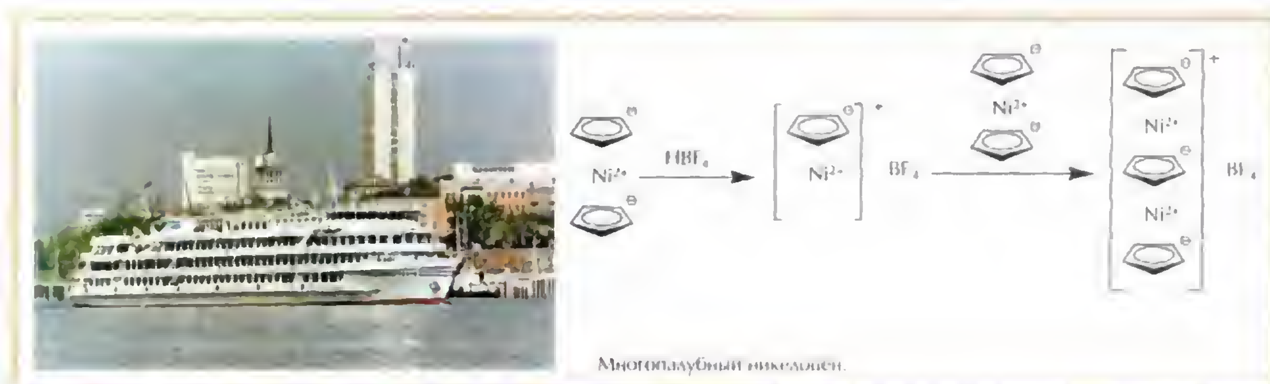
Сейчас подобные комплексы называются сэндвичевыми. Родоначальником большей их части стал ферроцен. Уже через год после него был получен рутеноцен (Ru — близкий аналог Fe), в 1959 г. — осмоцен. Оба они оказались весьма стабильными соединениями. Сейчас такого рода комплексы получены для большинства переходных металлов. Исключение составляют металлы подгрупп цинка и меди и платина с палладием, для которых сэндвичевые комплексы нехарактерны. Все они заметно менее устойчивы, чем ферроцен, *но* синтезируются достаточно просто и хорошо изучены.

С помощью «правила 18 электронов» можно строить новые молекулы. Если в ферроцене заменить лиганды на бензольные, получится дибензолжелезо — комплекс, содержащий 20 электронов. У него должен быть устойчивый катион $(C_6H_6)_2Fe^{2+}$. С другой стороны, можно взять атом металла, содержащий на 2 электрона меньше, например хром. Дибензолхром (18-электронный комплекс) обладает очень высокой устойчивостью, близкой к ферроцену.

Впервые подобные соединения были получены в 1919 г. немецким химиком Францем Хайном (1892— 1976) при взаимодействии трихлорида хрома и фенилмагнийбромида.

Строение солей Хайна было установлено только в 1954 г., когда уже был известен ферроцен.

В 1962 г. был открыт первый так называемый многопалубный комплекс. Учёные, исследуя взаимодействие $(C_5H_5)_2Ni$ с HBF_4, выделили соединение необычного состава. Оказалось, что никелоцен теряет один из

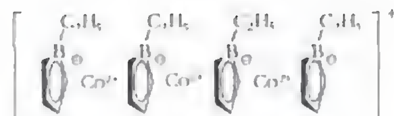


Многопалубный никелоцен.

*В современной научной литературе символом Ph обозначают C_6H_5-группу.

лигандов, и остаток реагирует с другой молекулой дициклопентадиенилникеля с образованием многослойной «трёхпалубной» конструкции.

Подобные комплексы образуют и другие металлы. В качестве лиганда часто выступает борсодержащий циклопентадиен:



Получается четырёхслойный, или «четырёхпалубный», комплекс.

Вообще говоря, практически любая молекула органического соединения, содержащая циклопентадиеновый фрагмент, может быть связана в комплекс с атомом металла.

На основе дициклопентадиена — того самого вещества, которое хотел получить в 1951 г. Питер Посон — можно строить длинные цепочки или «закрытые» структуры из молекул металлоцена:

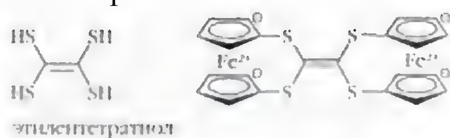




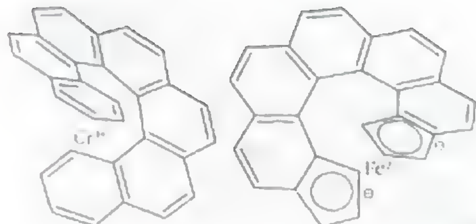
Ферра диамчи



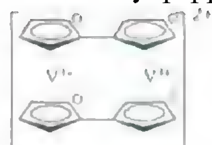
Два циклопентадиеновых кольца могут образовать молекулу пенталена.
Кольца в металлоценовом комплексе могут быть связаны и внутри, как, например, в молекуле феррадиалена, ферроценсодержащего краун-эфира или ферроценового производного этилентетратиола:



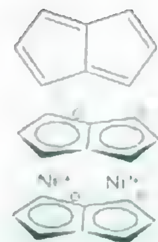
Молекула гептагелицена имеет структуру спирали, в которой два бензольных кольца находятся друг над другом, и в этот промежуток можно ввести атом хрома. В результате получается комплекс гептагелиценхрома, который в отсутствие кислорода выдерживает нагревание до 950 °С без разложения! Если на концах подобной органической молекулы находятся циклопентадиеновые кольца, то получается своеобразный гелиценовый ферроцен с исключительно высокой стабильностью. Такие комплексы имеют два изомера со спиралями, закрученными против и по часовой стрелке.



Поскольку ферроцен ведёт себя во многом подобно бензолу и химически



Ванадоцен.



Пентален и его никелевый комплекс.

устойчив, то возможны самые разнообразные соединения с ферроценовыми заместителями, например такое необычное вещество, как гексаферроценилбензол.

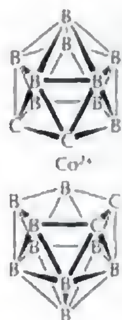
Родоначальник следующей замысловатой структуры — четырёхчленный фосфорный цикл тетрафосфетан. Сам по себе этот фосфорный цикл вряд ли когда-либо может быть получен, но его ферроценовое производное вполне стабильно даже на воздухе при комнатной температуре. Для образования сэндвичевого комплекса не обязательно даже иметь







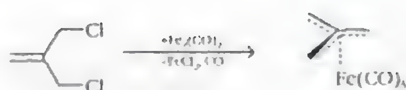
Комплекс кобальта с карбораном. Каждый атом бора связан с одним атомом водорода (на рисунке не показано).



циклический лиганд. Его роль с успехом выполняет и такое соединение, как, например, 1,3-пентадиен.

Более того, на металл можно «надеть» своеобразную «корзинку», сплетённую из атомов бора и углерода, — карборан с одной отсутствующей вершиной.

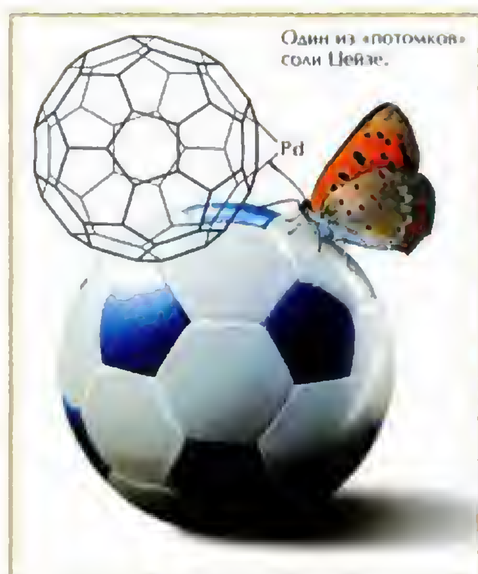
В комплексах переходных металлов существуют даже лиганды, не описываемые каноническими химическими структурами, например триметилен в комплексе железа:



ПОТОМКИ СОЛИ ЦЕЙЗЕ

Со времени открытия соли Цейзе были получены олефиновые комплексы для большинства переходных металлов. Олефиновый лиганд, как и очень похожий на него ацетиленовый, являются донорами двух электронов, что и определяет устойчивость таких комплексов.

Обычно олефиновый лиганд достаточно подвижен и легко замещается на другие. Прочность его связи с металлом в большой степени определяется количеством атомов в лиганде, которые связаны с атомом металла. Например, циклопентадиенильный лиганд связан с атомом металла сразу пятью атомами — в элементоорганической химии его называют пентагептолиганд и обозначают η^5-C_5H_5. Вытеснить такой лиганд из молекулы



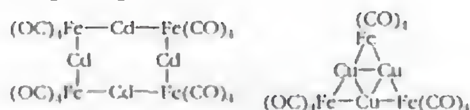
Один из «потомков» соли Цейзе.

непросто. Алкены, в том числе и этилен, являются дигепталигандами, т. е. связаны с металлом только двумя атомами углерода.

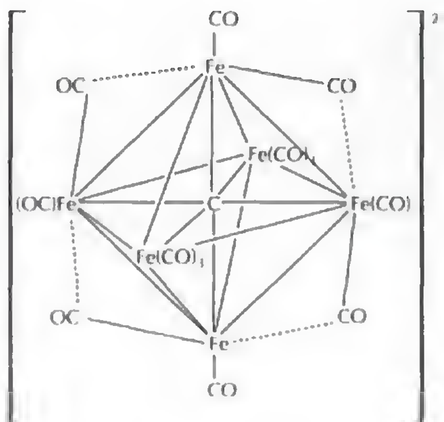
КЛАСТЕРЫ

Одни из самых распространённых комплексов металлов — карбонилы. Если в комплексе один атом металла, его называют моноядерным. Например, карбонил железа $Fe(CO)_5$, карбонил никеля $Ni(CO)_4$ и т. п. При облучении $Fe(CO)_5$ ультрафиолетовым светом образуется биядерный комплекс $Fe_2(CO)_9$, затем триядерный $Fe_3(CO)_{12}$ и т. д. При конденсации карбонилов могут образовываться сложные структуры, содержащие остов из многих атомов металла — $Rh_6(CO)_{16}$, $Os_{20}(CO)^{2-}_{40}$ и т. п. Это похоже на «гроздь» связанных друг с другом атомов металлов. Отсюда и название — кластер *(англ* cluster — «гроздь»). Важнейшая отличительная особенность кластерных — присутствие в них химически связанных друг с другом атомов металлов.

Карбонильную группу в кластерах можно заменить на другие лиганды, например на трифенилфосфин $P(C_6H_5)_3$. Да и металлы в одном кластерном ядре могут быть разными — например, железо с медью или кадмием; хром, марганец и вольфрам.



Часто металлический остов представляет собой некий замкнутый объём — куб, бипирамиду, октаэдр. Один из атомов может оказаться внутри этого объёма. Свойства такого «узника» коренным образом меняются. Например, в карбидном кластере железа внутренний атом углерода связан со всеми шестью атомами металла одновременно.



Добраться до этого атома углерода можно, только разрушив кластерное ядро, поэтому обнаружить его присутствие удалось лишь с помощью рентгеноструктурного анализа.

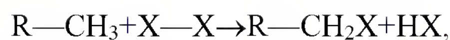
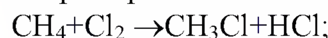
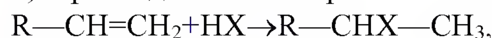
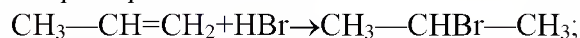
Элементоорганическая химия — пожалуй, единственная область экспериментальной химии, которая сама, практически полностью, создала свой предмет исследований (пока известно всего лишь одно природное соединение, содержащее прямую связь углерод-металл, — одна из форм витамина B_{12}). Реактивы Гриньяра — магнийорганические соединения, например, стали обыденным инструментом химика, а многие другие металлоорганические соединения — промышленными катализаторами.

КАК ВЗАИМОДЕЙСТВУЮТ ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

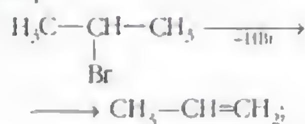
При всём многообразии органических веществ число их возможных превращений сравнительно невелико, и происходят они по определённым правилам. Такой вывод стал очевиден к началу XX в. после обобщения экспериментальных сведений. Именно тогда и была создана стройная классификация реакций органических соединений.

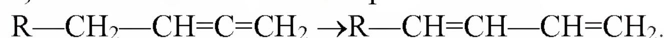
Все превращения органических веществ исследователи разделили на две большие группы, причём к первой группе отнесли реакции, протекающие без изменения углеродного каркаса молекул, а ко второй — реакции, в результате которых происходит его перестройка.

В первую группу реакций входят: а) замещение атомов водорода


$R—CH_3 + X—X \rightarrow R—CH_2X + HX$,
например:

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$;
б) присоединение по кратным связям

$R—CH{=}CH_2 + HX \rightarrow R—CHX—CH_3$,
например:

$CH_3—CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—CHBr—CH_3$;
в) отщепление атомов и групп атомов

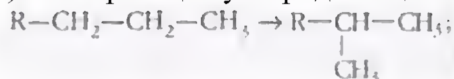
$R—CH(X)—CH_2(H) \xrightarrow{-HX} R—CH{=}CH_2$,

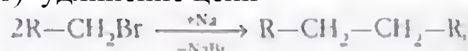

например:
$H_3C—CH(Br)—CH_3 \xrightarrow{-HBr} CH_3—CH{=}CH_2$;

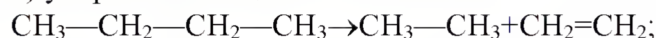
г) изменение положения кратной связи

$R—CH_2—CH{=}C{=}CH_2 \rightarrow R—CH{=}CH—CH{=}CH_2$.

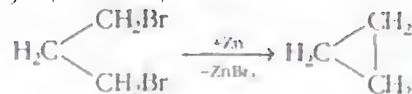
Реакции, происходящие без изменения углеродного скелета, позволяют получать из углеводородов галогенопроизводные, а из них — спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, амины, т. е. связывают родственными узами все классы органических соединений.

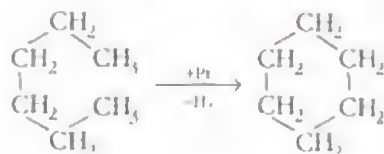
Более сложные метаморфозы претерпевают молекулы в реакциях, приводящих к изменению углеродного скелета. Известны многочисленные превращения, в результате которых углеродные цепи удлиняются или укорачиваются, линейные молекулы превращаются в циклические и наоборот, изменяется число атомов углерода в циклах и, наконец, возникает изомеризация, приводящая к перегруппировке С—С связей внутри молекул. Такие реакции являются уникальным инструментом химиков, с помощью которого из простых органических молекул можно конструировать сложные:

а) изомеризация углеродной цепи

$R—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow R—CH(CH_3)—CH_3$;

б) удлинение цепи

$2R—CH_2Br \xrightarrow[-NaBr]{+Na} R—CH_2—CH_2—R$,

в) укорачивание цепи

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_3 + CH_2{=}CH_2$;

г) циклизация


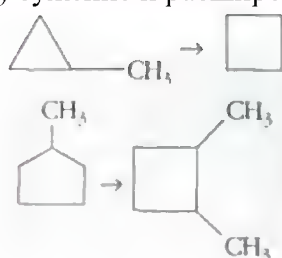


д) раскрытие цикла




Мир органических превращений.

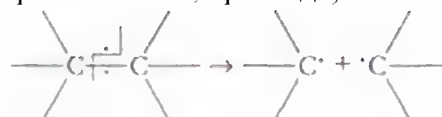
е) сужение и расширение цикла:



Первоначально все эти превращения органических веществ были приняты только на уровне простейших представлений о перегруппировках связей между атомами, и до 30-х гг. учёные не знали детального механизма этих реакций.

Первый шаг на пути к познанию сущности органических реакций был сделан в начале 30-х гг. выдающимся английским химиком, создателем физической органической химии Кристофером Ингольдом (1893—1970). Он выделил два типа механизмов разрушения ковалентных связей в молекулах.

Первый из них — *гемолитический* (от *греч.* «гомос» — «равный», «одинаковый» и «лизис» — «разложение», «распад»).



Этот механизм характерен для неполярных и малополярных ковалентных связей (например, С—С, С—Н). В результате подобного распада образуются осколки молекул, обладающие неспаренными электронами. Такие неустойчивые и активные частицы называются *радикалами.*

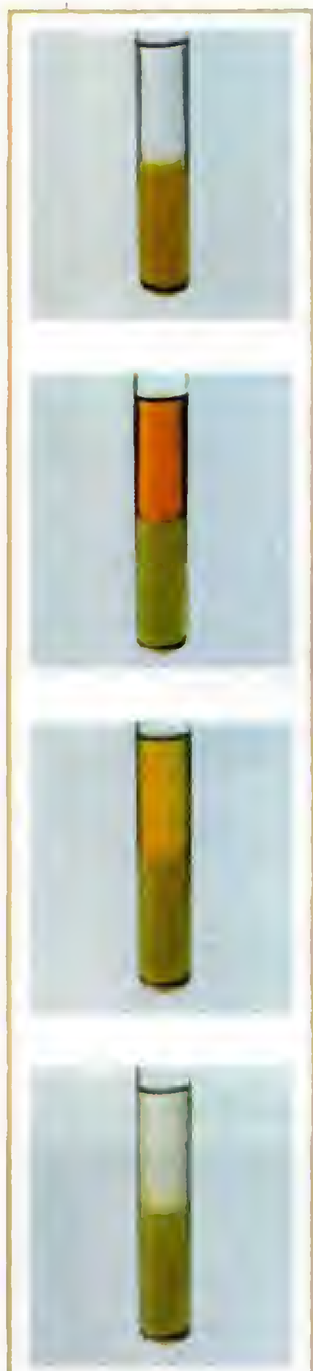
Если в молекуле разрушается сильнополярная ковалентная связь, например С—О или С—Cl, то более электроотрицательная группа атомов полностью присваивает общую пару электронов,

превращаясь при этом в отрицательно заряженный ион — анион, а другая часть молекулы становится положительно заряженной — катионом. Такой механизм



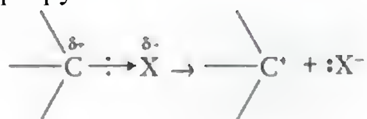
Кристофер Ингольд.

*Физическая органическая химия изучает электронное строение органических молекул и механизмы их превращений.



Взаимодействие гептана с бромной водой протекает только на свету. Окраска брома (бромный воды и брома, растворённого в гептане) постепенно исчезает.

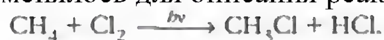
разрушения связи назвали *гетеролитическим* (от *греч.* «гетерос» — «разный»):



На основе этих простейших представлений все реакции с участием органических веществ были разделены на две большие группы: радикальные и ионные.

В малополярных молекулах алканов, а также пяти- и шестичленных циклоалканов замещение атомов водорода происходит только по радикальному механизму. Ингольд предложил для него символическое обозначение, используемое в описаниях таких химических процессов, — S_R (сокращение от *англ.* substitution radical — «радикальное замещение»). Учение о радикальных

процессах было разработано нобелевскими лауреатами Николаем Николаевичем Семёновым (1896—1986) и Сирилом Норманом Хиншелвудом (1897— 1967) в 30—40-х гг. и успешно применялось для описания реакций галогенирования алканов, например хлорирования метана:



$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl.$$

Процесс замещения атома водорода в молекуле метана начинается с разрушения молекулы хлора под действием света или при нагревании. Это стадия зарождения цепи, на которой образуются радикалы — атомы хлора:

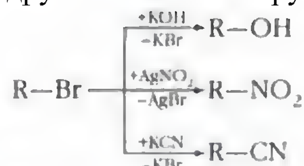


$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl.$$

Они начинают раскручивать цепь радикального механизма с отрыва атома водорода от молекулы метана (см. статьи «Дети „чёрного золота"» и «Сумасшедшие реакции»).

Ионное замещение делится на две подгруппы — *электрофильное* S_E (от *англ.* substitution electrophilic — «электрофильное замещение») и *нуклеофильное* S_N (от *англ.* substitution nucleophilic — «нуклеофильное замещение»). Если в органической молекуле есть доступные для атаки других частиц участки с повышенной электронной плотностью (например, электроны π-связи), а атакующая частица несёт полный или частичный положительный заряд, замещение будет электрофильным. Если же у атакующей частицы заряд отрицательный или частично отрицательный, а в молекуле-субстрате есть центр с частичным положительным зарядом, то происходит замещение нуклеофильное. Ярким примером электрофильного замещения служат реакции с участием бензола, протекающие по механизму S_EAr (см. статью «Превращения ароматического кольца»).

Нуклеофильное замещение — это основной тип превращений для галогенопроизводных алканов и циклоалканов. Атомы галогенов в их молекулах достаточно легко замещаются на другие атомы или группы:

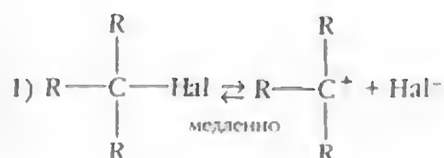


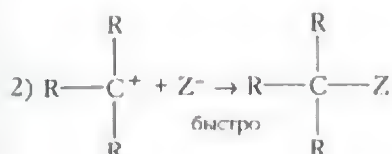
Галогенопроизводные метут быть использованы для синтеза многих



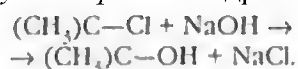
При взаимодействии трет-бутилового спирта с соляной кислотой образуется эмульсия из мельчайших капелек трет-бутилхлорида.

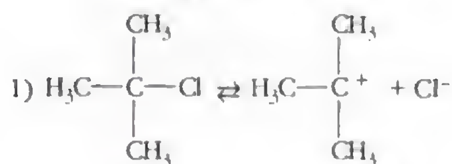
органических соединений — спиртов, аминов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.
Это объясняется тем, что молекула галогеналкана обладает положительно заряженным фрагментом (реакционным центром) — им является атом углерода, связанный с галогеном. Атакующей частицей в подобных случаях будет отрицательно заряженный нуклеофил.
В 1933—1935 гг. Ингольд совместно с другим английским химиком-теоретиком Э. Хьюзом провёл серию исследований, посвящённых изучению механизма S_N. Результатом этих работ стала общая теория нуклеофильного замещения. Было выявлено два типа механизма S_N: мономолекулярный — двухстадийный и бимолекулярный — одностадийный. Оказалось, что тип нуклеофильного механизма сильно зависит от строения галогеналкана.
Если с атомом галогена связан третичный углеводородный радикал, то замещение начнётся с диссоциации молекулы на галогенидион и карбокатион, который затем подвергается атаке нуклеофила Z^-:

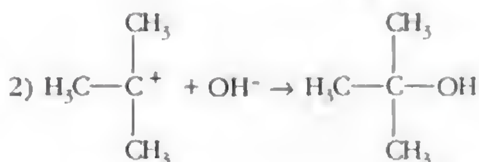




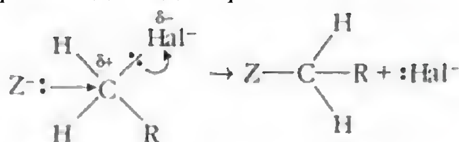
Скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленного процесса, в данном случае диссоциации. Обозначается такой вид механизма S_N1, т. е. нуклеофильное мономолекулярное замещение. Для разных галогенов и данного углеводородного радикала скорость реакции увеличивается в ряду Cl→Br→I. Примером может служить реакция
трет-бутихлорида с гидроксидом натрия:







Замещение с участием первичных галогеналканов (особенно хлоралканов) происходит по совершенно другой схеме. Нуклеофил атакует молекулу, вытесняя атом галогена в виде иона, при этом разрыв связи углерод-галоген и образование новой связи утлерод-нуклеофил происходят одновременно:



Нуклеофил всегда нападает на реагирующую молекулу с тыла.
Реакция протекает через промежуточное состояние, в котором связь углерод-галоген удлиняется и ослабевает, в то время как связь утлерод-нуклеофил образуется только частично.

Весь процесс обозначается S_N2 (бимолекулярное нуклеофильное замещение). По механизму S_N1 наиболее легко реагируют третичные, а S_N2 характерен для первичных галогенопроизводных. У вторичных галогенопроизводных обычно осуществляется смешанный S_N1 — S_N2 механизм. Такие различия связаны с устойчивостью карбокатионов: чем устойчивее карбокатион, тем больше вероятность протекания процесса по механизму S_N1. Самыми устойчивыми являются третичные карбокатионы, образующиеся при диссоциации молекул третичных галогеналканов.
*Электрофил — частица, выступающая в роли акцептора электронов. Обычно несёт на себе положительный заряд: H^+, CH^+_3, Br^+, NO^+_2.
Нуклеофил — частица с избыточной электронной плотностью, донор электронов, обладающий неподелённой электронной парой: H_2O, Cl^-, Br, OH^-. CH^-_3.
421

ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Большинство органических реакций сопровождается перераспределением электронной плотности, т. е. являются окислительно-восстановительными. Однако сложность определения степени окисления элементов в органических молекулах заставляет химиков-органиков ввести дополнительные критерии того, является ли процесс окислительно-восстановительным. Под окислением в органической химии понимают процесс присоединения молекулой атомов кислорода или потери водорода, например:





Обратный процесс, приводящий к увеличению числа атомов водорода или потере атомов кислорода, принято называть восстановлением:





С этих позиции, например, электрофильное присоединение воды по кратной связи является процессом окисления:


$R—CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2(OH)CH_3$.

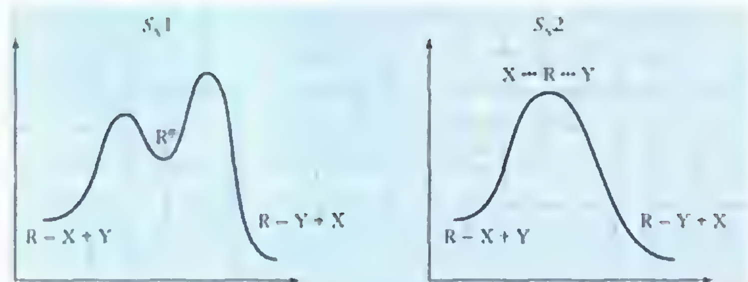


Раствор $KMnO_4$ не взаимодействует с алканами, но окисляет непредельные углеводороды. Октен (2), в отличие от октана (1), обесцвечивает раствор перманганата калия.

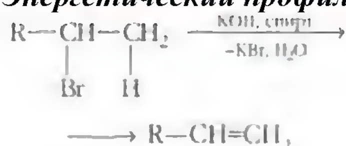
Поэтому вероятность реакций типа S_N1 с их участием выше, чем в случае первичных галогеналканов.
Скорость реакции по механизму S_N1 зависит только от концентрации галогеналкана RX (ионы OH^- присоединяются к катиону R^+ исключительно быстро): $w=k[RX]$. Для механизма S_N2 скорость пропорциональна концентрациям обоих реагентов: $w=k[RX][OH^-]$. Поэтому для

изопропилбромида при [i-C_3H_7Br]=[OH^-], например, при низких концентрациях реагентов преобладает механизм S_N1, а при высоких — S_N2.

Реакции нуклеофильного замещения часто сопровождаются реакциями отщепления, или элиминирования (от *англ.* elimination — «удаление»): две функциональных группы отделяются от соседних атомов углерода, и между этими атомами образуется кратная (двойная или тройная) связь:

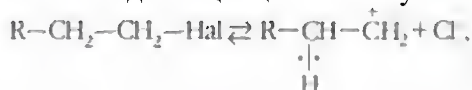


Энергетический профиль реакций, протекающих по механизму S_N1 и S_N2.

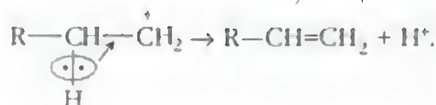


Как и нуклеофильное замещение, элиминирование *E* бывает двух видов — мономолекулярное *E*1 и бимолекулярное *E*2.

Механизм *E*1 представляет собой двухстадийный процесс, в котором более медленной стадией является диссоциация молекулы на ионы:

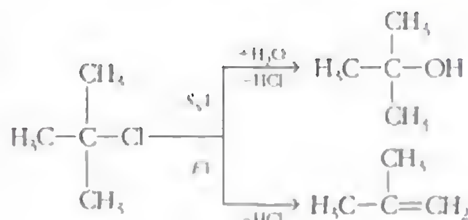


где R — третичный алкильный радикал. Она в точности совпадает с первой стадией механизма S_N1. Но второй этап процесса *E*1, в отличие от S_N1, совсем не требует воздействия нуклеофила. Молекула галогеналкана, превратившаяся в карбокатион, решает проблему стабилизации собственными силами, отщепляя протон с образованием двойной связи:



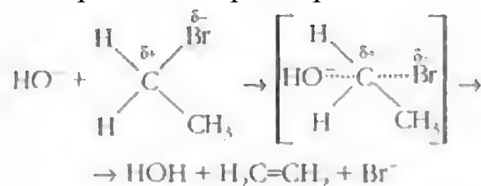
Это и приводит к образованию алкена. Поскольку для реакций *E*1

не требуются атаки нуклеофилов, они в очень большой степени зависят от способности растворителя связывать протоны (т. е, от его основности). При этом к отщеплению по механизму *E*1 наиболее склонны третичные галогеналканы. Так, в воде *трет*-бутилхлорид превращается в *трет*-бутанол практически полностью — идёт только замещение S_N1, а в более основном этаноле отщепление *E*1 становится конкурирующей с S_N1 реакцией:



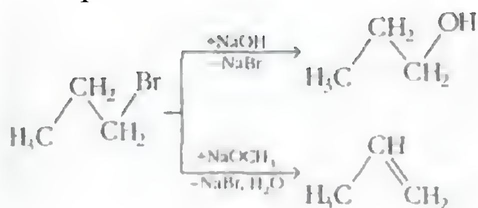
Скорость процесса *E*1, как и S_N1, определяется только стадией диссоциации.

Реакция отщепления с участием первичных галогеналканов протекает по механизму *E*2 в одну стадию и требует нуклеофильной атаки. Отрыв протона и потеря атома галогена происходят одновременно через переходное состояние:

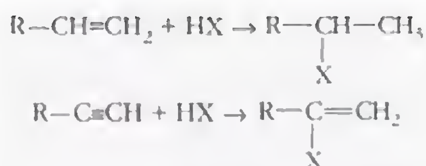


Скорость такой реакции зависит от концентрации галогеналкана и нуклеофила.

Отщепление по механизму *E*2 часто протекает одновременно с реакцией замещения S_N2. Чем сильнее у нуклеофила проявляются свойства оснований, тем более вероятно отщепление *E*2 и наоборот:



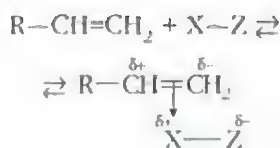
Для обширного класса непредельных соединений, содержащих в молекулах двойные и тройные связи, наиболее широко распространено присоединение по кратным связям:



Этот тип превращений, наряду с замещением, одним из первых привлёк внимание химиков-органиков в XIX в. Правила ориентации в реакциях присоединения к несимметричным алкенам, например, заинтересовали учёных гораздо раньше, чем правила ориентации для реакций замещения в ароматических углеводородах. В 1869 г. русский химик В. В. Марковников, опираясь на многочисленные экспериментальные данные, сформулировал правило присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам: атомы водорода присоединяются к наиболее гидрированным атомам углерода при двойной связи алкена, а атомы галогена — к наименее гидрированным (правило Марковникова).

В результате теоретических исследований, проведённых группой английских химиков во главе с К. Ингольдом, стал известен механизм реакций присоединения по кратным связям. Его обозначили символом Ad_E (*англ.* addition electrophilic — «присоединение электрофильное»).

Двойная углерод-углеродная связь несёт на себе частичный отрицательный заряд и служит мишенью для атаки положительно заряженных электрофилов. На первой стадии механизма Ad_E электрофил взаимодействует с электронами π-системы алкена — образуется π-комплекс:



*Способность к замещению: I > Br>Cl Нуклеофильность: I^->$0H^-$>Br^->Cl^->H_2O Основность: NH^-_2 >RO^->OH^->R—COO^-.

Этим электрофильное присоединение напоминает электрофильное замещение S_EAr. Затем π-комплекс быстро превращается в карбокатион, который подвергается нуклеофильной атаке отрицательно заряженного иона:

$$R-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 \cdots \overset{\delta+}{X}-\overset{\delta-}{Z} \rightarrow R-\overset{+}{C}H-CH_2(X) + Z^- \rightarrow R-CH(Z)-CH_2(X)$$

Устойчивость карбокатионов возрастает от первичных к третичным:

$$R-CH_2^+ < R-CH^+(R) < R-C^+(R)(R)$$

А реакция присоединения идёт с промежуточным образованием самого устойчивого карбокатиона. Этим и объясняется правило Марковникова для реакций присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам. Например, механизм Ad_E реакции взаимодействия пропилена с бромоводородом выглядит так:

$$H_3C-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Br} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H_3C-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 \cdots \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Br} \rightarrow$$

π-комплекс

$$\rightarrow H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3 + Br^- \rightarrow H_3C-CH(Br)-CH_3$$

карбокатион

Существует несколько разновидностей электрофильного присоединения. К ним относится, например, бромирование и гидратация алкенов:

$$R-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 + \overset{\delta+}{Br}-\overset{\delta-}{Br} \rightarrow R-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 \cdots \overset{\delta+}{Br}-\overset{\delta-}{Br} \rightarrow$$

$$\rightarrow R-HC-CH_2 (Br^+) \xrightarrow{Br^-} R-CH(Br)-CH_2(Br)$$

бромониевый ион

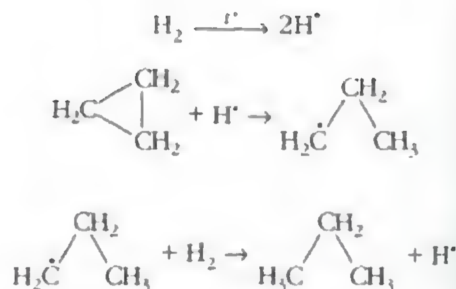
$$H_3C-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2 \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{H_2\ddot{O}}$$

$$\longrightarrow R-CH(\overset{+}{O}H_2)-CH_3 \rightarrow R-CH(OH)-CH_3 + H^+$$

В первом случае отличительной чертой является поляризация молекулы брома под действием двойной связи и образование вместо карбокатиона бромониевого иона. Во втором — каталитическая роль иона водорода, атакующего двойную связь первым.

Реакции с изменением углеродного скелета молекул обычно протекают с гемолитическим разрывом связей С—С по радикальным механизмам. Примерами могут служить гидрирование циклопропана и первая стадия крекинга гексана:



Создание учения о механизмах реакций органических соединений позволило исследователям теоретически осмыслить многие особенности химических превращений, предсказать направление, в котором будет протекать реакция, и строение получаемых соединений.

ПРОШУ К СТОЛУ!

Органический синтез увлекателен, полон приключений и опасностей, он часто требует высокого искусства. Одного этого достаточно — органическая химия была бы значительно скучнее, если бы ни одна из её частей не содержала такого стимула.

Роберт Вудворд

ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Где работают химики-органики, создавая удивительный рукотворный мир самых разнообразных соединений углерода? Конечно же, в химической лаборатории. Именно здесь происходит «личное знакомство» исследователя с органическим веществом и его свойствами. Только занимаясь лабораторным органическим синтезом, можно постигнуть великое таинство преобразования вещества.

Как выглядит современная лаборатория органического синтеза? Обычно это просторная светлая комната, оборудованная вытяжными шкафами для работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами и особой вентиляцией. Иначе экспериментаторы просто не смогли бы работать — ведь большинство простых органических соединений (галогеналканы, спирты, эфиры) легко испаряются, а пары их токсичны.

У каждого химика-органика должно быть своё рабочее место — высокий лабораторный стол (для работы стоя). Он снабжён кранами, подающими воду, газ, сжатый воздух, а также электрическими розетками. Покрытие



Лабораторный студенческий практикум. Химический факультет МГУ.



Лаборатория Юстуса Либиха в Гиссене. 1839 г.

стола должно быть устойчиво к едким веществам (кислотам, щёлочам) и органическим растворителям (гексану, хлороформу, ацетону). Для него подходят кафельная плитка, кремнийорганическая эмаль или термостойкие пластмассы, например тефлон.

На столе и под вытяжными шкафами стоят ряды штативов на тяжёлой чугунной подставке и со стальным стержнем. На них происходит сборка самых замысловатых приборов из стекла. На стержень насаживают муфты, в которых фиксируются лапки и кольца. С их помощью стеклянные приборы для проведения экспериментов закрепляются на штативах. Кольца поддерживают колбы снизу, кроме того, на них помещают асбестовые сетки для равномерного нагревания колбы с веществом.

Нагревание играет особую роль в превращениях органических веществ. Скорости большинства органических реакций невелики из-за малой полярности ковалентных связей в молекулах. Поэтому для их проведения часто требуется длительное нагревание реагирующих веществ. Иногда это приходится делать часами, а иногда



Стратегия синтеза.

РОБЕРТ БУНЗЕН

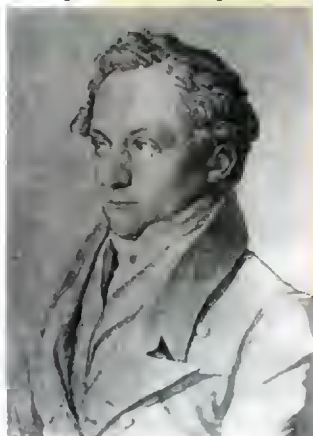
Пожалуй, никто не сделал для экспериментальной химии больше, чем Роберт Вильгельм Бунзен (1811 —1899). Великий немецкий химик-экспериментатор родился в семье профессора университета города Геттингена. Изучая геологию и знакомясь с химическими и металлургическими предприятиями, он много путешествовал. Его научная деятельность ознаменована различными изобретениями. Вот лишь важнейшие из них. Именно Бунзен в 1841

г. придумал угольно-цинковый гальванический элемент, который с небольшими изменениями используется в бытовых батарейках. В 1857 г. он изобрёл газовую горелку, перевернувшую всю химическую практику и названную в его честь. В 1868 г. учёный сконструировал водоструйный насос, позволивший пользоваться вакуумными установками. Им же в 1870 г. изобретён ледяной калориметр — аппарат для измерения количества выделяющегося в процессе реакции тепла. Самым знаменитым из предложенных Бунзеном способов исследования веществ считается метод спектрального анализа, разработанный им в 1854—1859 гг. совместно с немецким физиком Густавом Робертом Кирхгофом (1824—1887). Спектральный анализ позволяет исследовать химический состав далёких звёзд и планет, с помощью этого метода удалось открыть множество химических элементов. В частности, сам Бунзен открыл рубидий и цезий.
Того, что сделал для мировой науки этот учёный, сегодня хватило бы на дюжину Нобелевских премий. Но сам Бунзен всегда был равнодушен к почестям.
даже и сутками. Так что многие превращения органических веществ идут неохотно, с большими затратами времени и труда. Часто химики говорят: «Сегодня мне надо „сварить" это соединение». И действительно, получение органических веществ имеет много общего с приготовлением изысканных кулинарных блюд.

Простейший нагревательный прибор в органической лаборатории — газовая горелка, изобретённая в 1857 г. Робертом Бунзеном и носящая теперь его имя. Но кроме обычных горелок должна быть газовая стеклодувная горелка специальной конструкции. Она необходима для вытягивания капилляров, изготовления изогнутых стеклянных трубок, применяемых в качестве соединительных элементов в приборах. Всем хороша горелка Бунзена, да только многие органические вещества горючи (гексан, диэтиловый эфир, ацетон), а их пары образуют взрывчатые смеси с воздухом. По этой причине для проведения реакций в наши дни всё чаще используют электроплитки с закрытой спиралью и колбонагреватели. Органические вещества за редким исключением (бензол, циклогексан) неустойчивы к высоким температурам, и реакции, протекающие с нагревом, проводятся обычно при температуре от 60—100 °С до 200 °С.

Для равномерного и несильного нагревания химики используют бани — ёмкости, наполненные водой, песком или маслом. Туда погружают колбу с реакционной смесью и ставят на электроплитку. Ещё один полезный прибор — сушильный шкаф, в котором можно быстро высушить чистую посуду или полученное вещество. Обычно температура в нём достигает 100—200 °С.

В ящиках лабораторного стола химика-органика хранится огромное количество стеклянной посуды. Её разнообразие — отличительная черта органической лаборатории. Вся посуда изготовлена из особого химически и термически стойкого стекла (борсиликатное стекло различных марок), которое устойчиво к большинству едких и агрессивных веществ в большей степени, чем обычное стекло. Кроме того, оно не трескается при быстром нагреве и выдерживает перепады температур.



Роберт Вильгельм Бунзен.



Горелка Бунзена.



Витрина с лабораторной химической посудой. Конец XIX — начало XX в. Политехнический музей.

Интересно, что большинство предметов из стекла носят имена талантливых экспериментаторов последних двух веков — периода бурного развития химии. Например, изящную коническую колбу впервые ввёл в употребление немецкий учёный Рихард Эрленмейер (1825—1909) в 1859 г.

Коническая толстостенная колба с боковым отводом, с помощью которой фильтруют жидкости при пониженном давлении, носит имя Роберта Бунзена. А круглодонная колба с отводом — Шарля Вюрца.

Круглая с плоским дном и круглодонная колбы не носят никаких имён. Они используются в лаборатории для нагревания и кипячения жидкостей, а также проведения химических реакций. Плоскодонные колбы удобны тем, что они устойчивы на поверхности стола. Их, в частности, можно нагревать, просто поставив на асбестовую сетку над горелкой или на плитку. В отличие от них круглодонные колбы приходится закреплять, зажимая в лапке штатива. Главное же преимущество круглодонной посуды состоит в том, что её без опасений можно нагревать открытым пламенем — она не растрескается. Круглые колбы широко используются в перегонных приборах для нагревания жидкостей. Ещё удобнее для проведения перегонки колба Вюрца с припаянным боковым отводом — через него выходят пары перегоняемой жидкости. Одна-
ко при проведении сложных синтезов химики предпочитают пользоваться двух-, трёх- или четырёхгорлыми крутлодонными колбами. Во многих случаях в одно горло вставляют шари-ковый обратный холодильник с водяным охлаждением — он возвращает летучие жидкости в колбу, где происходит химическая реакция.

Некоторые органические реагенты, например реактивы Гриньяра и другие элементоорганические соединения, не переносят присутствия кислорода — они либо

самовоспламеняются, либо медленно разрушаются. С ними необходимо работать в герметичном приборе в атмосфере инертного или малоактивного газа. Поэтому в лаборатории должен быть газовый баллон с аргоном (или азотом).

Провести саму реакцию — это только полдела. Нужно ещё выделить из получившейся смеси целевой продукт. Твёрдые вещества легко отделить от жидкости фильтрованием. Ещё проще отделить осадок от жидкости отстаиванием и сливанием жидкости — *декантацией* (от *фр.* decanter — «сцеживать»). Однако этот способ, в отличие от фильтрования, не позволяет разделить смесь до конца: жидкость часто остаётся мутной.

Простейший прибор для фильтрования представляет собой стеклянную воронку, в которую вложен свёрнутый из бумаги фильтр. Если процесс идёт очень медленно, применяют фильтрование при пониженном



Прибор для проведения органического синтеза.

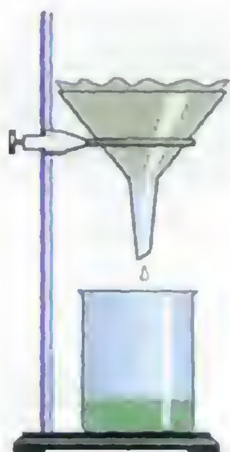


Прибор для сушки —эксикатор.


Химический сосуд. XVIII в.


Перегонный куб. XVIII в.


Объёмы жидкостей измеряются с помощью стеклянной мерной посуды — стаканов и цилиндров с метками-делениями. Для очень точной дозировки объёма жидкости немецкий химик Карл Фридрих Мор придумал пипетку, которая так и называется — пипетка Мора. Это стеклянная трубка с нанесённой меткой. Метка указывает, сколько жидкости нужно набрать. Обычно это делают с помощью резиновой груши, соединённой с пипеткой.

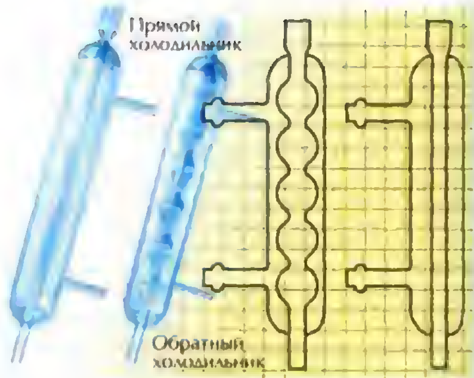


Фильтрование.

давлении — раствор пропускают через фильтр под давлением атмосферного воздуха. Для этого берут фарфоровую воронку с плоским сетчатым дном (как у дуршлага), которая называется воронкой Бюхнера. Её вставляют в плоскодонную толстостенную колбу Бунзена, достаточно прочную, чтобы выдержать давление воздуха снаружи при пониженном давлении внутри, с боковым отводом для надевания шланга. На дно воронки кладут вырезанный кружок фильтровальной бумаги, смоченный водой или другим растворителем, чтобы он прилип ко дну. Вместо бумажного фильтра можно использовать стеклянный с фильтрующей пластинкой из пористого стекла — фильтр Шотта.

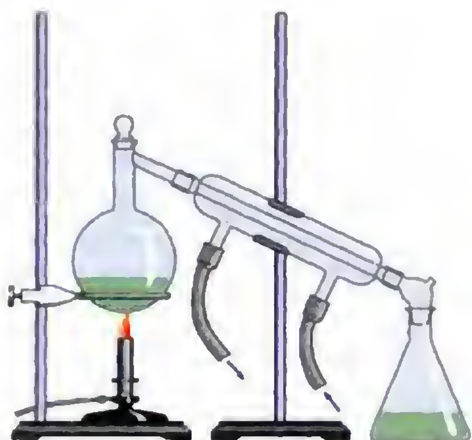
Наиболее распространённым способом разделения многих веществ является перегонка, или *дистилляция* (от *лат.* distillatio — «стекание каплями»).

Для лабораторной перегонной установки используют современный прямой холодильник для охлаждения и сжижения паров перегоняемого вещества, который называют ещё прямоточным холодильником Либиха. Боковой отвод колбы Вюрца вставляют в холодильник. Для стекания жидкости в приёмную колбу на конец холодильника надевают согнутую трубку — аллонж. Перегонную колбу затыкают пробкой с термометром.



В колбу наливают жидкость или смесь жидкостей, через холодильник пропускают холодную воду и осторожно, круговыми движениями, прогревают колбу газовой горелкой. Для равномерного кипения в колбу бросают две-три «кипелки» — маленькие осколки фарфора, которые помогают образовываться пузырькам пара.

Необходимо постоянно следить за термометром, так как у каждого вещества своя температура кипения: при перегонке смеси веществ сначала отделяется наиболее летучее, т. е. имеющее самую низкую температуру кипения. Потом колбу нагревают сильнее, достигая температуры кипения другого вещества, и так до тех пор, пока не перегонятся все компоненты. Для каждого вещества необходима своя приёмная колба.



***Отдельные элементы современных стеклянных лабораторных приборов стыкуются между собой с помощью шлифов — специальным образом обработанных поверхностей. В этих местах стекло непрозрачно и шершаво. За счет тонкой шлифовки достигается максимально плотное прилегание элементов друг к другу.**

Перегонка при атмосферном давлении.

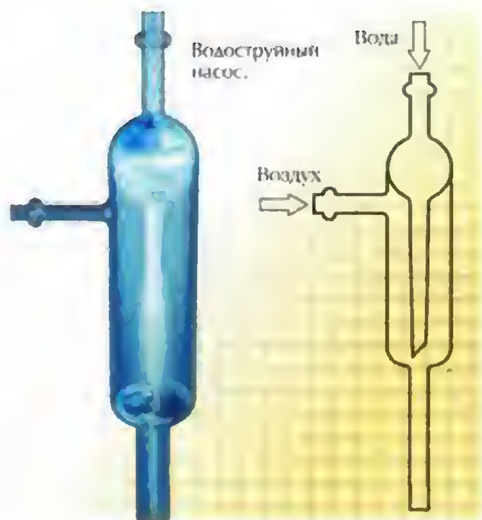
428

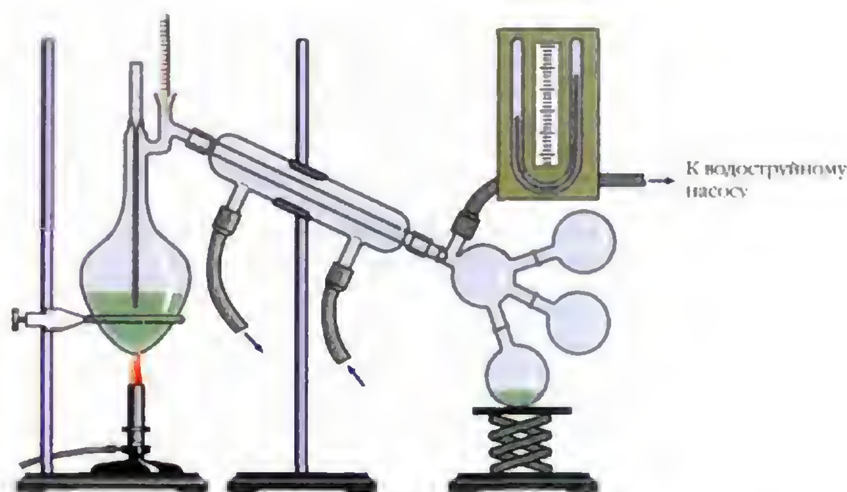
В итоге из смеси жидкостей получают несколько чистых, индивидуальных веществ.

Часто при работе с органическими соединениями приходится применять пониженное давление или вакуум. Дело в том, что многие вещества при атмосферном давлении кипят при такой высокой температуре, что, ещё не достигнув температуры кипения, разлагаются, не выдерживая сильного нагрева. Вакуумная перегонка спасает малолетучие органические вещества от неминуемой гибели,

а химикам даёт в руки замечательный способ очистки.

Для создания пониженного давления используется водоструйный насос, изобретённый, как и газовая горелка, Бунзеном. Он отсасывает воздух из ёмкости, в которой необходимо понизить давление. Устроен он очень просто: внутри него есть узкая трубка, которая стыкуется с широкой, и всё это помещено в трубчатый корпус с отводом, к которому присоединён резиновый толстостенный шланг. Насос надевается на водопроводный кран, струя воды внутри него, попадая





***** В вакуумной перегонке используется колба Клайзена, названная в честь немецкого химика Людвига Клайзена (1851-1930).***

Вакуумная перегонка.

ПРИНЦИП МОДУЛЬНОСТИ

Ещё недавно посуда, снабжённая шлифом, была редкостью. Для соединения элементов установок применяли резиновые пробки, которые в органических жидкостях разбухают и не выдерживают сильного нагревания. Поэтому различные стеклянные части приборов просто припаивали друг к другу при помощи паяльной горелки. Великий Берцелиус, сам сконструировавший многочисленные приборы из стекла, считал, что каждый химик должен уметь обращаться со стеклом и стеклодувной горелкой.

Сейчас химики при изготовлении лабораторного оборудования применяют принцип модульности, когда сложную конструкцию монтируют из легкостыкуемых частей — модулей. Практически все приборы сегодня собирают из простых элементов, как в детском конструкторе, а после использования разбирают.

Современная промышленность выпускает готовые приборы, которые также можно собрать и из частей. Это, например, прибор для вакуумной перегонки, обычно называемый химиками перегонкой Клайзена. Раньше такое название носила колба, похожая на колбу Вюрца, но с двумя шейками, одна из которых использовалась для термометра (как в колбе Вюрца), а другая — для капилляра. Через него пропускали

сквозь жидкость пузырьки воздуха или инертного газа, чтобы кипение в вакууме шло равномерно. Это устройство позволяет не применять «кипелки». Потом стали припаивать к колбе Клайзена холодильник Либиха, а иногда и аллонж. Сейчас вместо колбы Клайзена применяют обычную круглодонную колбу, в которую вставляют насадку (насадку Клайзена), а уже к ней присоединяют холодильник. Вместо аллонжа для вакуумной перегонки используют устройство под названием «паук». С его помощью можно собирать перегоняемые жидкости в разные приёмные колбы, удобно сменяя один приёмник другим поворотом паука и не снимая вакуума.

из узкой трубки в широкую, сильно расширяется и увлекает за собой воздух, создавая пониженное давление внутри кожуха насоса, в резиновом шланге и в колбе, к которой он подключён. Водоструйный насос способен понизить давление до 7 мм рт. ст. (около 0,01 атм.). Давление в приборах обычно измеряют с помощью ртутного манометра, состоящего из двух колен. Левое колено запаяно и заполнено доверху ртутью, а правое

«ПРАВИЛА ВЫЖИВАНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ»

В любой химической лаборатории можно увидеть разнообразные плакаты, инструкции, памятки по технике безопасности. Это не только тривиальные таблички типа «Уходя, гасите свет». Немало специфических призывов, скажем: «Водой не гасить!» (например, если в помещении работают со щелочными металлами); есть и узкоспециальные: «Перед включением лампы пусти воду!» (водопроводная вода охлаждает мощный источник света для фотохимических экспериментов — ртутную лампу высокого давления, которая от сильного нагрева может взорваться).

Строгое соблюдение правил помогает сберечь ценное оборудование. В некоторых вузах со студентов взыскивают стоимость разбитых или испорченных по небрежности приборов. Как правило, штрафы устанавливает руководство лаборатории или учебного заведения. Но были и исключения...

В 1852 г. группа студентов химической лаборатории знаменитого Гейдельбергского университета (Германия) собралась для обсуждения важного вопроса. Чтобы быть в курсе самых современных исследований в естественных науках, особенно в химии, они решили основать библиотеку. На покупку научных журналов и книг каждому, кто желал пользоваться библиотекой, было предложено вносить за учебный семестр по два гульдена (название монеты произошло от старонемецкого Gulden — «золотой»; правда, уже в XVI в. гульден, он же флорин, стал не золотой, а серебряной монетой в 60 крейцеров). Это была довольно крупная сумма, по нынешним временам она соответствует почти 100 долларам США. Очевидно, что в Гейдельбергском университете учились не самые бедные люди.

В 1853 г. лабораторию возглавил известный химик Роберт Бунзен. Он оставался её бессменным руководителем до конца своих дней. Среди многочисленных научных достижений учёного — разработка основ спектрального анализа, открытие двух новых элементов (цезия и рубидия), изобретение горелки, названной его именем. Численность студентов лаборатории сильно колебалась — в иной год записывалось до 64 человек, а порой бывало лишь 15. И тогда денег на книги и журналы не хватало, тем более что не все платили взносы. Поэтому на одном из общих собраний студентов и ассистентов лаборатории было принято необычное решение: ввести систему штрафов, налагаемых на студентов за нарушение правил работы в лаборатории, а вырученные средства направлять на нужды библиотеки. Вероятно, это первый и единственный случай, когда студенты постановили сами себя наказывать.

Штрафной кодекс выглядел так:

«1. Кто выпаривает вредные или зловонные вещества — свободные кислоты, галогены, аммиачные растворы и соли аммония, ртуть и её соединения — в помещении лаборатории, а не в специальной комнате с вытяжкой, тот платит 6 крейцеров.

2. Кто оставляет открытым газовый кран при негорящем газе, платит 12 крейцеров. (В те времена в газовых горелках использовали неочищенный каменноугольный газ, значительно более вредный для здоровья, чем современный газ, состоящий в основном из метана. — *Прим. ред.)*

3. Кто бросает в раковины осколки керамики, бумагу и другие предметы, препятствующие стоку воды, платит 3 крейцера.

4. Кто не уменьшает пламя газовой горелки до минимума, когда горелка не используется, платит 3 крейцера.

5. Кто оставляет открытым кран для воды, когда она не используется, платит 3 крейцера.

6. Кто в рабочее время после использования лабораторного прибора запирает его в свой стол, платит 6 крейцеров.



Искусство перегонки. Гравюра с титульного листа книги И. Бруншвига «II Великая книга по перегонке». Страсбург. Издание 1519 г.

соединено с прибором. Разность высоты ртути в левой и правой частях манометра и есть давление, выраженное в миллиметрах ртутного столба. В лабораториях органического синтеза особое внимание уделяют
хранению химических реактивов и утилизации отходов. Все реактивы размещают в прочных стальных шкафах. Отработанные вещества собирают в специальные ёмкости и сдают на переработку.



Марселен Бертло в лаборатории.

7. Кто после использования лабораторного прибора не убирает его или его части на место, платит 6 крейцеров.
8. Кто оставляет после использования открытыми лабораторные весы (особенно на ночь), платит 12 крейцеров. (Столь большой штраф связан с высокой стоимостью аналитических весов; если их коромысло не арретировать, т. е. не опустить на специальные стойки, оно будет колебаться от движения воздуха, стирая опоры-подпятники. — *Прим. ред.*)».

Получается, что студент, нарушивший сразу все правила, должен был заплатить 51 крейцер — примерно 40 долларов в современном масштабе цен.

Химики ценят юмор. Поэтому во многих лабораториях можно видеть отпечатанные на лазерном принтере полусерьёзные и откровенно шуточные правила. Интересный вариант «Правил выживания в химической лаборатории» обнаружил во время командировки в Джайпурский университет (Индия) академик Михаил Григорьевич Воронков. С его подачи они

были опубликованы в журнале «Химия и жизнь», а затем появились во многих химических лабораториях, вызывая улыбку ветеранов и удивление новичков, нередко воспринимавших их всерьёз.

Вот эти «Правила».

«— Если вы откупорили что-либо — закупорьте.

— Если в руках у вас жидкое — не разлейте, порошкообразное — не рассыпьте, газообразное — не выпустите наружу.

— Если включили — выключите.

— Если открыли — закройте.

— Если разобрали — соберите.

— Если вы не можете собрать — позовите на помощь умельца.

— Если вы не разбирали — не вздумайте собирать.

— Если вы одолжили что-либо — верните.

— Если вы пользуетесь чем-либо — держите в чистоте и порядке.

— Если вы привели что-либо в беспорядок — восстановите статус-кво.

— Если вы сдвинули что-либо — верните на место.

— Если вы хотите воспользоваться чем-либо, принадлежащим другому, попросите разрешения.

— Если вы не знаете, как это действует, ради Бога, не трогайте.

— Если это вас не касается — не вмешивайтесь.

— Если не знаете, как это делается, сразу спросите.

— Если не можете что-либо понять — почешите в затылке.

— Если всё же не поймёте, то и не пытайтесь.

— Если вы горите на работе, постарайтесь, чтобы у вас ничего не загоралось.

— Если у вас что-либо взорвалось, проверьте, остались ли вы живы.

— Если не усвоили этих правил, не входите в лабораторию».

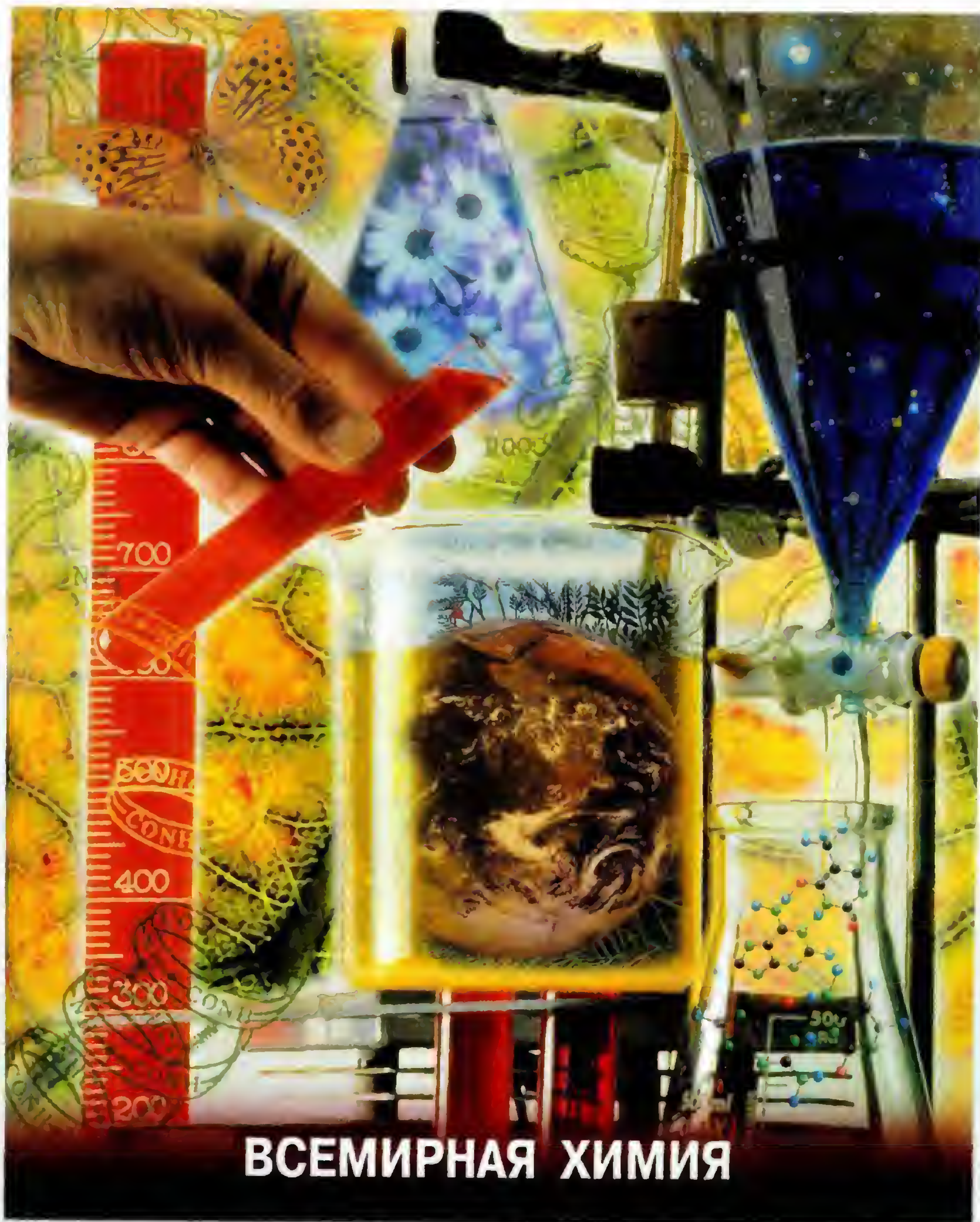


Обжиг склянок. Гравюра из «Энциклопедии» Д. Дидро. XVIII в.

Огромное значение для химика-органика имеет методика проведения синтеза вещества, в которой указываются количества исходных соединений, последовательность выполнения операций и условия протекания химических реакций. Поэтому в любой лаборатории есть сборники таких методик. Для экспериментаторов они своего рода кулинарные книги «кухни» органического синтеза —

химической лаборатории. Каждый начинающий химик, изо дня в день приходя в лабораторию и обучаясь приёмам и методам работы с веществом, не только исследует его свойства, но и познаёт секреты преобразования органических молекул. Именно здесь происходит синтез новых соединений — объектов того рукотворного мира, который создала органическая химия.




ВСЕМИРНАЯ ХИМИЯ



ХИМИЯ ЗЕМЛИ
ЗЕМЛЯ КАК ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР



Владимир Иванович Вернадский.

Земля — это очень древний и мощный химический реактор. С момента её рождения в недрах планеты, на её поверхности и в воздушной оболочке протекало и по сей день протекает бесчисленное множество химических процессов. Какие-то из них идут быстро, другие длятся миллионы лет. Именно эти реакции и сформировали облик нашей планеты, сделали возможным появление на ней жизни. Химия Земли резко отличается от «пробирочной», лабораторной химии. Отличие первое: в природе многие химические процессы (например, выщелачивание гранитов) идут крайне медленно. Если бы исследователь захотел провести такую реакцию в пробирке, он не дожил бы до конца эксперимента. И даже если бы он завещал потомкам следить за ходом реакции, те тоже вряд ли увидели бы её окончание: стекло, из которого сделана пробирка, разрушится раньше.

Отличие второе: в химии окружающей среды огромную роль играют
даже малые концентрации веществ. Например, в литре природной воды редко когда бывает растворено больше 7 мг углекислого газа, что соответствует концентрации оксида углерода (IV) всего лишь 0,00016 моль/л. Однако и столь мизерное содержание CO_2 обеспечивает протекание массы важнейших процессов — от разрушения гранитов до фотосинтеза. А многие другие элементы (медь, кобальт, марганец, вольфрам) присутствуют в воде в таких крошечных концентрациях, что обнаружить их способны только очень чувствительные приборы. И тем не менее они оказывают существенное влияние на живые организмы.

И, наконец, третье, самое главное отличие химии Земли от лабораторной химии. В окружающем нас мире огромное число разнообразнейших веществ взаимодействуют друг с другом одновременно, и каждый процесс так или иначе влияет на многие другие. Каждая частица, каждый ион живёт своей «химической жизнью», которая оказывается затейливым об-

разом связана с десятками других таких же «жизней».

Взаимосвязи между химическими, биологическими и геологическими процессами изучает специальная область науки — биогеохимия, основы которой заложил великий русский учёный Владимир Иванович Вернадский (1863—1945). В рамках этой науки Земля подразделяется на сферы: атмосферу (воздух), гидросферу (природная вода во всех её видах: реки, ледники, моря, океаны и т. д.), литосферу (то, что называется земной твердью) и пронизывающую все эти слои биосферу. В каждой сфере протекают свои химические процессы, но все они оказывают влияние друг на друга. И, самое главное, эти химические процессы непрерывно влияют на человека — на его здоровье и образ жизни. Причём часто такое воздействие неочевидно и передаётся по длинным цепям причин и следствий.

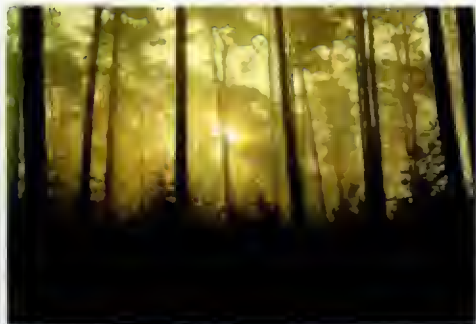
Об основных химических процессах в окружающей среде, об их влиянии на жизнь организмов, в том числе человека, и пойдёт речь в этой главе.

ЧЕМ МЫ ДЫШИМ

СОСТАВ
ЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЫ

Наша планета окружена атмосферой — воздушной оболочкой, простирающейся от поверхности Земли более чем на полторы тысячи километров. Масса этого воздушного океана внушает уважение — $5 \cdot 10^{15}$ т! Воздух представляет собой сложный, многокомпонентный газовый «коктейль», который помимо основных составляющих — азота и кислорода — включает аргон, углекислый газ, водяные пары, мельчайшие твёрдые частицы (пыль), капельки воды, а также незначительные примеси многих других веществ (SO_2, CH_4, NH_3, CO, HF, H_2, H_2S и т. д.).

Важнейшей частью воздуха является кислород, необходимый для дыхания как животным, так и растениям.





Вдыхаемый нами кислород идёт на окисление сложных органических молекул — углеводов и жиров — до углекислого газа и воды. Эти реакции сопровождаются выделением и накоплением энергии и протекают с участием белковых катализаторов -ферментов (см. статью «Ферменты -на все руки мастера»).



Состав атмосферы Земли.

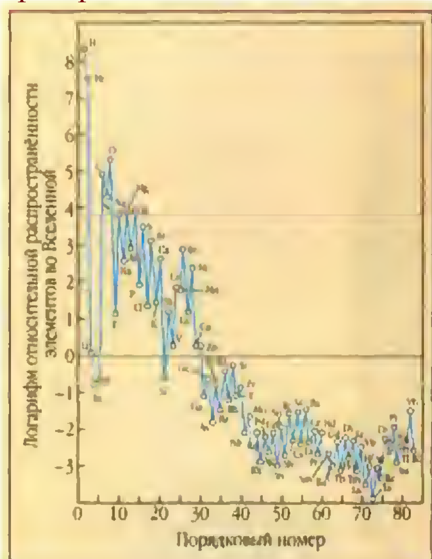
*В выдыхаемом человеком воздухе содержится около 16% (по объёму) кислорода и около 4% углекислого газа.

РАСПРОСТРАНЁННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЗЕМЛЕ И В КОСМОСЕ

— Зверь и птица, звёзды и камень — все мы одно, все одно... — бормотала Кобра, опустив свой клобук и тоже раскачиваясь. — Змея и ребёнок, камень и звезда — все мы одно...

Памела Треверс. «Мэри Поппинс»

Чтобы установить распространённость химических элементов во Вселенной, нужно определить состав её вещества. А оно сосредоточено не только в крупных объектах — звёздах, планетах и их спутниках, астероидах, кометах. Природа, как известно, не терпит пустоты, поэтому и космическое пространство за-





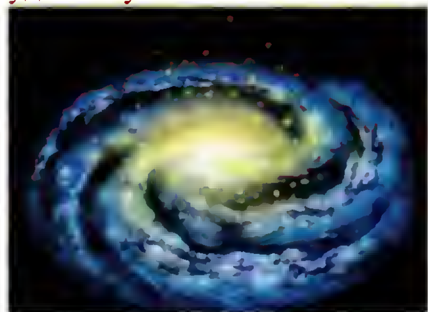
Осколок железного метеорита.

полнено межзвёздными газом и пылью. К сожалению, нам для непосредственного изучения доступно лишь земное вещество (и только то, которое «под ногами») да очень небольшое количество лунного грунта и метеориты — обломки некогда существовавших космических тел.

Как же определить химический состав объектов, удалённых от нас на тысячи световых лет? Получать всю необходимую для этого информацию стало возможным после разработки в 1859 г. немецкими учёными Густавом Кирхгофом и Робертом Бунзеном метода спектрального анализа. А в 1895 г. профессор Вюрцбургского университета Вильгельм Конрад Рентген случайно обнаружил неизвестное излучение, которое учёный назвал Х-лучами (ныне они известны как рентгеновские). Благодаря этому открытию появилась рентгеновская спектроскопия, которая позволяет непосредственно по спектру определять порядковый номер элемента.

В основе спектрального и рентгеноспектрального анализа лежит способность атомов каждого химического элемента излучать или поглощать энергию в виде волн строго определённой, только ему одному свойственной длины, что и улавливают специальные приборы — спектрометры. Атом испускает волны видимого света при переходах электронов на внешних уровнях, а за рентгеновское излучение отвечают более «глубинные» электронные слои. По интенсивности определённых линий в спектре и узнают содержание элемента в том или ином небесном теле.

К концу XX в. исследованы спектры многих объектов во Вселенной, накоплен огромный статистический материал. Разумеется, данные о химическом составе космических тел и межзвёздного вещества не окончательны и постоянно уточняются, но благодаря уже собранным сведениям удалось устано-



Наша Галактика.

Кроме того, кислород расходуется при гниении отмерших организмов, горении. Если бы не Земле не было источников кислорода, его запасы полностью иссякли бы за 2 тыс. лет. Однако этого не происходит, поскольку кислород постоянно выделяется растениями в ходе фотосинтеза.

Ещё один жизненно важный компонент атмосферы — углекислый газ CO_2. Около 4 млрд. лет назад атмосфера Земли состояла в основном из углекислого газа. Однако постепенно он растворялся в воде и медленно реагировал с породами, слагающими земную кору, образуя карбонаты кальция и магния. Поэтому содержание CO_2 в атмосфере неуклонно снижалось. С появлением зелёных растений этот процесс стал протекать гораздо быстрее. При фотосинтезе из CO_2 образуются органические соединения: глюкоза, целлюлоза, крахмал. Растения отмирали и в течение многих миллионов лет

превращались в торф, нефть, уголь. Таким образом углерод постоянно перемещался из воздушной оболочки в недра Земли.

436



вить среднее содержание элементов в космосе.

Все тела во Вселенной состоят из атомов одних и тех же химических элементов, но содержание их в разных объектах различно. При этом наблюдаются интересные закономерности. Лидеры по распространённости — водород (его атомов в космосе — 88,6 %) и гелий (11,3 %). На долю остальных элементов приходится всего 1 %! В звёздах и планетах распространены также углерод, азот, кислород, неон, магний, кремний, сера, аргон и железо. Таким образом, лёгкие элементы преобладают. Но есть и исключения. Среди них — «провал» в области лития, бериллия и бора и низкое содержание фтора и скандия, причина которого до сих пор не установлена.

Выявленные закономерности можно представить в виде графика. Внешне он напоминает старую пилу, зубья которой сточились по-разному, а некоторые вообще сломались. Верхушки зубьев соответствуют элементам с чётными порядковыми номерами (т. е. тем, у которых количество протонов в ядрах чётное). Данная закономерность носит название правила Олдо — Харкинса в честь итальянского химика Джузеппе Оддо (1865—1954) и американского физика и химика Уильяма Харкинса (1873— 1951). Согласно этому правилу, распространённость элемента с чётным зарядом больше, чем его соседей с нечётным количеством протонов в ядре. Если же у элемента и количество нейтронов чётное, то он встречается ещё чаще и изотопов образует больше. Во Вселенной существует 165 стабильных изотопов, у которых и число нейтронов, и число протонов чётное; 56 изотопов с чётным числом протонов и нечётным — нейтронов; 53 изотопа, у которых число нейтронов чётное, а протонов — нечётное; и всего 8 изотопов с нечётным количеством и нейтронов, и протонов.

Бросается в глаза и ещё один максимум, приходящийся на железо — один из наиболее распространённых элементов. На графике его зубец возвышается, как Эверест. Это связано с большой энергией связи в ядре железа — самой высокой среди всех химических элементов.

А вот и сломанный зуб у нашей пилы — на графике нет значения распространённости технеция, элемента № 43, вместо него здесь пробел. Казалось бы, что в нём такого особенного? Технеций находится в середине периодической системы, распространённость его соседей подчиняется общим закономерностям. А дело вот в чём: этот элемент просто-напросто давно «закончился», период полураспада его самого долгоживущего изотопа $2{,}12 \cdot 10^6$ лет. Технеций даже не был открыт в традиционном понимании этого слова: его синтезировали искусственно в 1937 г., и то случайно. Но вот что интересно: в 1960 г. в спектре Солнца была обнаружена линия «несуществующего» элемента № 43! Это блестящее подтверждение того факта, что синтез химических элементов в недрах звёзд продолжается и поныне.

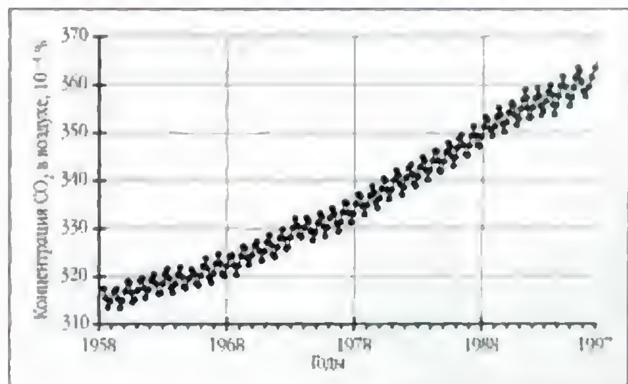
Второй сломанный зуб — отсутствие на графике прометия (№ 61), и объясняется оно теми же причинами. Период полураспада самого устойчивого изотопа этого элемента очень мал, всего 18 лет. И пока нигде в космосе он не дал о себе знать.

Совсем нет на графике и элементов с порядковыми номерами больше 83: все они тоже очень нестабильны, и в космосе их исключительно мало.



Комета Галлея. Снимок 1986 г.

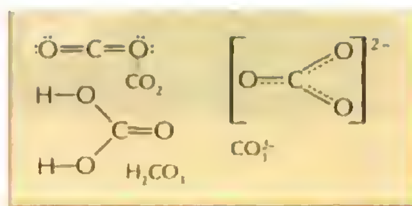
К моменту появления человека углекислый газ, так необходимый растениям, уже стал дефицитом. Его концентрация в воздухе до начала промышленной революции составляла всего 0,029%. Однако в последние полтора столетия из-за сжигания ископаемого топлива и уничтожения лесов содержание CO_2 в атмосфере повышается. По данным американской обсерватории Мауна-Лоа (Гавайские острова), только с 1958 по 1997 г. среднегодовая концентрация CO_2 в воздухе выросла с 0,0315 до 0,03б5%.



УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ

Оксид углерода(IV), углекислый газ, был впервые описан известным ятрохимиком Яном Баптистом ван Гельмонтом (1579—1644), который наблюдал его образование при сжигании древесного угля, в результате спиртового брожения и при действии кислот на известняк $CaCO_3$ и поташ K_2CO_3. Он обнаружил присутствие этого газа в минеральной воде и в желудке человека. Английский химик Джозеф Блэк (1728—1799) называл углекислый газ «фиксируемым воздухом» на том основании, что он легко поглощается щелочами.

Оксид углерода (IV) — это бесцветный газ без запаха, малорастворимый в воде (171,3 мл в 100 мл воды при 0 °С, 87,8 мл при 20 °С). Растворимость его резко возрастает при повышении давления, что используется в приготовлении газированных напитков. При температуре -78,5 °С углекислый газ замерзает, образуя белые кристаллы «сухого льда». «Сухой лёд» служит для охлаждения продуктов, например мороженого. Если бросить кусочек «сухого льда» в воду, он начнёт с шипением «таять», возгоняясь, т. е. переходя в газообразное состояние, минуя жидкое. Жидкий CO_2 можно получить при комнатной температуре и высоком давлении.



При 20 °С жидкий углекислый газ представляет собой подвижную бесцветную жидкость с плотностью 0,77 г/см^3, плохо растворимую в воде.

Раствор углекислого газа в воде проявляет свойства слабой и неустойчивой в водных растворах угольной кислоты H_2CO_3. Саму кислоту лишь недавно удалось выделить в индивидуальном виде при низких температурах. Её соли — карбонаты, напротив, достаточно устойчивы. Например, карбонат натрия Na_2CO_3 плавится без разложения при 858 °С.

Углекислый газ практически не проявляет окислительных свойств, не поддерживает горения и дыхания. Но бывают и исключения. Если внести в цилиндр с углекислым газом горящую магниевую ленту, магний какое-то время продолжает гореть и в атмосфере CO_2: $2Mg+CO_2=2MgO+C$, но вскоре реакция прекращается.

Углекислый газ проявляет свойства кислотного оксида. Он легко вступает в реакцию с щелочами, что наблюдал в своих опытах ещё Блэк. Так, при пропускании углекислого газа через раствор щёлочи вначале образуется средний карбонат (стиральная сода): $2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$, который затем переходит в кислый (питьевую соду):

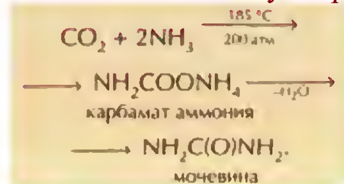

$Na_2CO_3+CO_2+H_2O=2NaHCO_3$.

В атмосфере Земли содержится около 2,3•10^{12} т углекислого газа, ещё больше (1,3•10^{14} т) растворено в воде. Это количество постоянно возрастает за счёт промышленных выбросов и работы транспорта.

Значительные количества промышленных выбросов углекислого газа (примерно 50%) поглощаются зелёными растениями. Они преобразуют CO_2 в углеводы, выделяя свободный кислород (процесс фотосинтеза). Около 30% выбрасываемого в атмосферу углекислого газа растворяется в Мировом океане.

Небольшое количество углекислого газа в воздухе благоприятно сказывается на дыхании, так как его молекулы стимулируют дыхательный центр головного мозга. Повышенное же содержание CO_2 опасно для здоровья человека: в высоких концентрациях углекислый газ тормозит процессы дыхания и обмена веществ. Углекислый газ в полтора раза тяжелее воздуха и, следовательно, накапливается в подвалах, на дне пещер. Известны случаи отравления этим веществом со смертельным исходом.

В промышленности углекислый газ получают при обжиге известняков и доломитов. Он находит применение в производстве соды, свинцовых белил, как инертная среда для проведения многих химических реакций. Значительное количество CO_2 расходуется на производство карбамата аммония (соли неустойчивой карбаминовой кислоты NH_2COOH), из которого получают мочевину (карбамид) — ценное азотное удобрение:



Находящиеся в воздухе азот и аргон играют роль балласта, а содержание других газов совсем незначительно и измеряется сотыми и тысячными долями процента.

Два самых лёгких — водород и гелий — не могут удерживаться земным тяготением, поэтому, попав в атмосферу (водород — в результате вулканической деятельности, гелий — вследствие распада радиоактивных элементов), они довольно быстро улетают в космос. Аммиак NH_3 и хлороводород очень хорошо растворяются в воде, поэтому с дождями они попадают в почву, где аммиак усваивается растениями, а хлороводород реагирует с минеральными веществами. Сероводород под действием света окисляется до оксида серы(IV): $2H_2S+3O_2= 2H_2O+2SO_2$, который в присутствии кислорода воздуха и паров воды превращается в серную кислоту. Последняя в значительной

степени нейтрализуется присутствующим в воздухе аммиаком.

АТМОСФЕРА И ИЗЛУЧЕНИЕ. ОЗОНОВЫЙ СЛОЙ

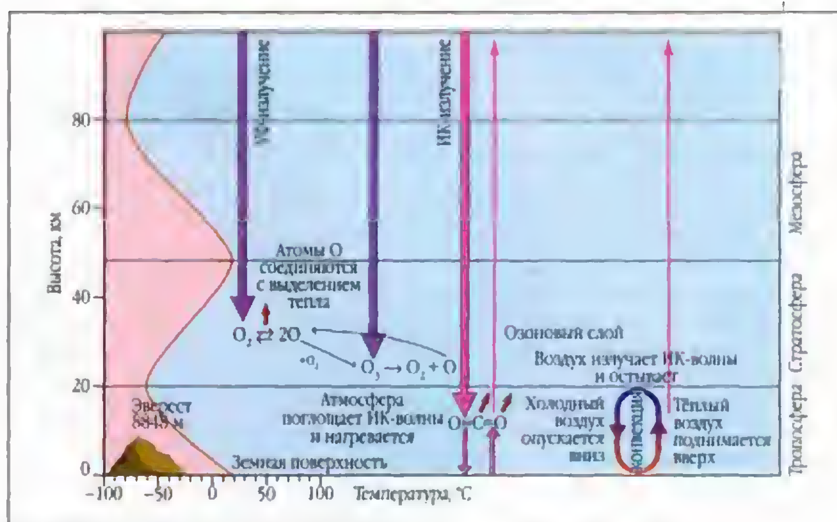
Солнце излучает электромагнитные волны разной длины: видимый свет (400—740 нм), а также невидимое человеческим глазом инфракрасное, сокращённо ИК (740 нм — 1 мм), и ультрафиолетовое, или УФ (10— 400 нм), излучение.

Ультрафиолетовые волны обладают энергией, достаточной для разрыва некоторых химических связей. В атмосфере коротковолновое, так называемое жёсткое УФ-излучение (с длиной волны меньше 242 нм) вызывает диссоциацию молекул O_2:

$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O$. Атомы кислорода могут присоединяться к другим молекулам

O_2, и тогда образуется озон: $O+O_2=O_3$.

Озон тоже способен поглощать УФ-излучение, только с большей длиной волны (220—350 нм). При этом



Процессы, протекающие в атмосфере Земли.

СЕРОВОДОРОД

Сероводород H_2S — бесцветный газ ($t_{пл}$=-86 °С, $t_{кип}$=-60 °С) с характерным резким запахом тухлых яиц (строго говоря, не сероводород пахнет тухлыми яйцами, а тухлые яйца пахнут сероводородом, который выделяется при разложении серосодержащих белков), немного тяжелее воздуха, мало-растворимый в воде. При 20 °С в 100 мл воды растворяется 2,6 мл H_2S. Сероводород необычайно ядовит: отравление возникает уже при его концентрации в воздухе около 200 мг/м^3, а даже один вдох чистого H_2S смертелен! Опасность усугубляется тем, что при концентрациях более 225 мг/м^3 человек перестаёт ощущать запах сероводорода из-за паралича органов обоняния. При отравлении пострадавшего необходимо немедленно вывести на свежий воздух и вызвать врача.

Сероводород встречается в природе, как правило, над нефтью или в виде примеси к природному газу. Им могут быть заполнены пещеры, гроты. Небольшое количество этого газа в растворённом виде содержится в воде серных источников. Наиболее известные из них — курорт Мацеста вблизи города Сочи, а также Кавказские Минеральные Воды. Значительные количества H_2S выделяются в атмосферу в результате вулканической деятельности.

В лаборатории сероводород получают действием разбавленной (20 %) серной кислоты на сульфид железа: $FeS+H_2SO_4=FeSO_4+H_2S\uparrow$. Удобным методом получения сероводорода служит нагревание смеси серы с парафином.

При горении H_2S на воздухе образуется сернистый газ: $2H_2S+3O_2=$

$= 2SO_2 + 2H_2O$. Если в пламя горящего сероводорода внести холодный предмет, например фарфоровую чашку, то она покроется тонким налётом серы — продукта неполного окисления



При взаимодействии сероводорода или раствора сульфида натрия с солями металлов образуются осадки сульфидов. Многие из них имеют характерную яркую окраску. Эта особенность используется в химическом анализе. Например, сульфиды меди, свинца и железа окрашены в чёрный цвет, кадмия — в жёлтый, сурьмы — в оранжевый, марганца — в бледно-розовый, а цинка — в белый. На фото — осадки Sb_2S_3, MnS, ZnS, CdS, FeS.

439

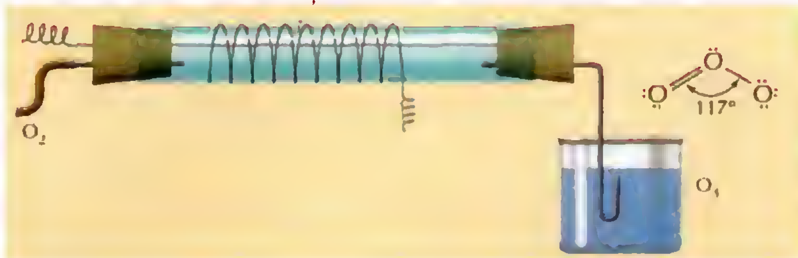
ОЗОН — АЛЛОТРОПНАЯ
МОДИФИКАЦИЯ
КИСЛОРОДА

Озон O_3 (от *греч.* «озон» — «пахнущий») — неустойчивый газ голубого цвета с резким «металлическим запахом» (Д. И. Менделеев сравнивал его с запахом раков), в полтора раза тяжелее воздуха. Озон растворим в воде примерно в 10 раз лучше, чем кислород (49,4 мл в 100 мл воды при 0 °С). При температуре -112 °С озон конденсируется в тёмно-синюю жидкость, а при -193 °С кристаллизуется. Твёрдый озон представляет собой сине-фиолетовые кристаллы.

В природе озон образуется в верхних слоях атмосферы (на высоте 20— 30 км) из кислорода под действием



Жидкий озон имеет цвет индиго.



Строение простейшего озонатора. Внутрь широкой стеклянной трубки вставлена проволока. Снаружи трубка обмотана другой проволокой. Если к концам двух проволок приложить напряжение в несколько тысяч вольт, а через трубку пропускать кислород, то выходящий из неё газ будет содержать несколько процентов озона.

ультрафиолетового излучения Солнца, а кроме того, при сварке, при работе электрических трансформаторов, ксероксов, при ударе молнии. Озон сильно ядовит. Предельно допустимая его концентрация в воздухе составляет 0,1 мкг/л, а это означает, что озон намного опаснее хлора! Польза от вдыхания малых количеств озона — миф. Приятное ощущение свежести в лесу после грозы создаёт не сам озон, а продукты окисления им смолы и эфирных масел, содержащихся в хвое.

В лаборатории озон получают в озонаторах действием на кислород тихого электрического разряда (кислород на выходе из озонатора содержит около 5% озона): $3O_2 \leftrightarrow 2O_3$

Запах озона легко уловить при внесении порошка пероксида бария в охлаждённую серную кислоту, а также

при растирании в ступке кристаллов перманганата калия.

Озон — значительно более сильный окислитель, чем кислород. Так, он легко окисляет водный раствор иодида калия: $2KI+O_3+H_2O=2KOH+I_2+O_2$ (качественная реакция на озон).

При пропускании озона через охлаждённый концентрированный раствор гидроксида калия возникает красное окрашивание, а затем выпадает осадок озонида калия красного цвета: $2KOH+5O_3=2KO_3\downarrow+5O_2+H_2O$.

Озон окисляет органические соединения, расщепляя кратные связи углерод-углерод (это используется в органическом анализе). Однако главное применение озона — обеззараживание водопроводной воды. Озон, растворённый в воде, быстро распадается с образованием безвредного кислорода.

он распадается на атомарный кислород и O_2. Таким образом, поглощая УФ-лучи, кислород и озон не пропускают их к поверхности Земли.

Реакции образования и разложения озона протекают в основном на высоте 20—30 км. Эта часть атмосферы получила название озонового слоя. Ниже озонового слоя жёсткие УФ-лучи почти не проходят.

В 1985 г. в английском журнале «Nature» («Природа») была опубликована статья группы сотрудников Британской антарктической службы, в которой говорилось, что начиная с 1977 г. в небе над Антарктидой наблюдалось сезонное снижение концентрации озона. Происходило оно незадолго до окончания антарктической полярной ночи. Так мир впервые узнал об озоновой дыре. Дальнейшие наблюдения привели к неутешительному результату: из года в год озоновая дыра разрасталась, и слой озона в ней становился всё тоньше и тоньше.

Сразу возникло два вопроса: почему вообще образуется озоновая дыра и почему она появляется именно над Антарктидой и именно на исходе полярной ночи?

Молекула озона весьма неустойчива. Столкнувшись с радикалом (т. е.

частицей, содержащей неспаренный электрон), она теряет атом кислорода, превращаясь в молекулу O_2: $O_3+R^•=O_2+RO^•$. Частицы $RO^•$ реагируют с атомарным кислородом, образуя молекулу O_2 и исходный радикал: $RO^•+{}^•O^•=R^•+O_2$. Высвободившийся радикал $R^•$ разрушает следующую молекулу озона и т. д. Таким образом, свободные радикалы оказываются катализаторами разрушения озона.

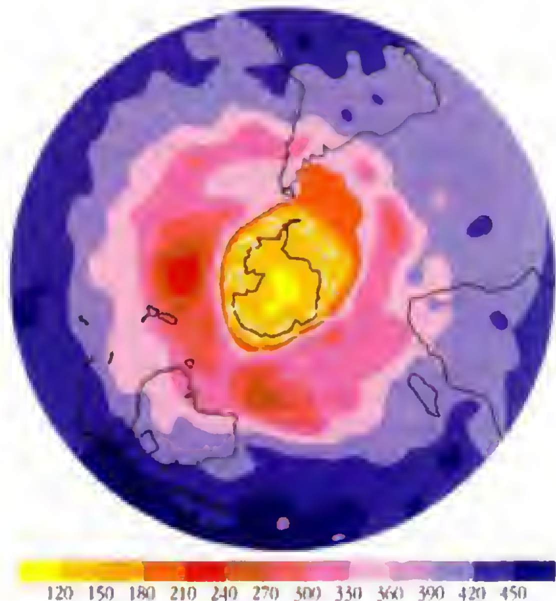
Существуют по меньшей мере три радикала, реагирующих с атмосферным озоном: $^•OH$, $^•NO$, $Cl^•$. Учёные ведут споры о роли этих частиц в разрушении озонового слоя и о причинах их образования!

Наиболее распространена точка зрения, согласно которой главные виновники появления озоновой дыры — радикалы хлора. Один атом хлора способен разрушить несколько тысяч молекул озона. Основным же источником этих радикалов в атмосфере считают фреоны — соединения углерода с фтором и хлором (например, фреон-11 $CFCl_3$ и фреон-12 CF_2Cl_2). Эти вещества нетоксичны и

химически инертны и потому нашли широкое применение в качестве хладагентов, вспенивателей пластмасс, сжатого газа в аэрозольных баллончиках и т. д. Однако благодаря своей устойчивости фреоны, оказавшись в атмосфере, со временем достигли озонового слоя. Под действием мощного УФ-излучения в молекулах фреонов происходит разрыв связи C—Cl, так и образуется атомарный хлор. Данный механизм был описан ещё в 1974 г., т. е. за десять лет до обнаружения озоновой дыры.

На вопрос, почему озоновая дыра возникла именно над Антарктидой, ответить оказалось проще. Вокруг Антарктиды закручен вихрь западных ветров, который зимой фактически изолирует воздушные массы континента от остальной планеты. Поэтому полярной ночью, когда образования озона не происходит, разрушение озонового слоя идёт полным ходом.

Проблема сохранения озонового слоя озаботила весь мир. И в 1987 г. правительства развитых стран подписали «Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый



Озоновая дыра над Антарктидой по наблюдениям НАСА
3 октября 1998 г.
Содержание озона приведено в относительных единицах. Белыми стрелками обозначен вихрь западных ветров вокруг Антарктиды.

слой». Они договорились не увеличивать потребление веществ, угрожающих озоновому слою Земли, в первую очередь фреонов.

ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ

Та часть солнечного излучения, которая, пройдя сквозь озоновый слой, достигает поверхности Земли, представлена мягким ультрафиолетом, видимым светом, а также инфракрасными лучами. Инфракрасное излучение называют ещё тепловым: ИК-волны воздействуют на молекулы, как бы раскачивая их, усиливают в них колебательные движения атомов, что приводит к повышению температуры вещества. Нагретая земная поверхность тоже становится источником длинноволнового ИК-излучения (с максимумом около 10 мкм). Такое излучение поглощают пары воды, углекислый газ, метан и другие компоненты атмосферы, создавая так называемый парниковый эффект.

Без парникового эффекта Земля была бы безжизненной пустыней: поскольку всё испускаемое ею тепло уходило бы в космос, температура у её поверхности составляла бы -15 °C, а не +18 °C, как сейчас. Однако

Радикалы $Cl^•$ и $^•OH$ образуются в атмосфере под действием УФ излучения Солнца:


$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2^•O^•$


$^•O^• + H_2O \rightarrow 2^•OH$


$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^•CF_2Cl + Cl^•$

Радикалы $^•OH$, $Cl^•$, $^•NO$ и другие катализируют распад озона:

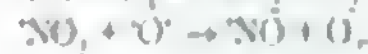

$^•OH + O_3 \rightarrow HO_2^• + O_2$


$HO_2^• + {}^•O^• \rightarrow {}^•OH + O_2$;


$Cl^• + O_3 \rightarrow ClO^• + O_2$


$ClO^• + {}^•O^• \rightarrow Cl^• + O_2$;


$^•NO + O_3 \rightarrow {}^•NO_2 + O_2$


$^•NO_2 + {}^•O^• \rightarrow {}^•NO + O_2$.

Так каталитически ускоряется реакция $O_3 + {}^•O^• \rightarrow 2O_2$.

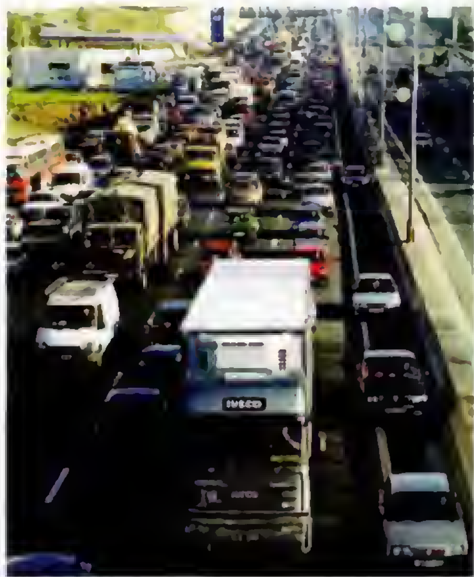
увеличение промышленных выбросов и рост концентрации CO_2 в атмосфере может привести к глобальному потеплению климата. Тогда за счёт таяния полярных льдов поднимется уровень Мирового океана, и часть суши окажется затоплена.

ГОРОДСКОЙ ВОЗДУХ

Наверное, вы замечали, что воздух большого города сильно отличается от чистого лесного воздуха. Причина этого — выбросы автотранспорта, котельных и промышленных предприятий. В Москве до 90 % всего загрязнения воздуха приходится на долю автотранспорта. Автомашины и котельные выбрасывают в атмосферу стандартный набор газов: сернистый



Бородатые лишайники рода уснея никогда не смогли бы жить в больших городах — им нужен очень чистый воздух.



Особенно сильно автомобили загрязняют воздух во время пробок, когда долго работающий вхолостую двигатель выбрасывает множество продуктов неполного сгорания топлива. При резких рывках и торможениях в атмосферу поступают дополнительные порции органических веществ.

газ SO_2, оксиды азота NO и NO_2, угарный газ CO, формальдегид HCOH, а также сажу.

Металлургические предприятия выбрасывают в воздух сернистый газ, угарный газ, формальдегид и циановодород HCN. В окрестностях алюминиевых заводов атмосфера обычно загрязнена фтороводородом. Целлюлозно-бумажные комбинаты

ДОЖДЬ ПО ЗАКАЗУ

Дождь, как и снег, начинается с образования в облаках мельчайших кристалликов льда из паров воды. Эти «зародыши» осадков быстро растут, становятся тяжёлыми и выпадают, в зависимости от погодных условий, в виде снега, дождя или града. Если воздух абсолютно чистый, кристаллики льда могут образоваться только при очень низкой температуре (ниже -30 °С). В присутствии же некоторых веществ это происходит и в более тёплых условиях. Так можно вызвать искусственный снегопад или дождь.

Одна из лучших «затравок» — иодид серебра; в его присутствии кристаллы льда начинают расти уже при -9 °С. Причём «работать» могут даже мельчайшие частицы иодида серебра размером всего 10 нм (для сравнения: радиусы ионов серебра и иода составляют соответственно 0,1 5 и 0,22 нм). Теоретически из кубического кристалла AgI с размером ребра всего 1 см можно получить 10^{21} таких мельчайших частиц. Теперь не покажется удивительным, что для выпадения искусственного дождя требуется совсем мало иодида серебра. Как подсчитали американские метеорологи, 50 кг этого вещества достаточно для «затравки» всей атмосферы над поверхностью США (а это 9 млн. квадратных километров!). Причём в 1 $м^3$ образуется свыше 3,5 млн. центров кристаллизации льда. А чтобы поддерживать появление ледяных зародышей, достаточно расходовать всего 0,5 кг AgI в час. Поэтому, несмотря на сравнительно высокую стоимость солей серебра, применение AgI для вызывания искусственного дождя оказывается выгодным.

Иногда требуется выполнить прямо противоположное задание: «разогнать» тучи, предотвратить осадки перед проведением какого-либо важного мероприятия (например, Олимпийских игр). В этом случае иодид серебра нужно распылять в облаках заблаговременно и за десятки километров от места торжеств. Тогда дождь прольётся на леса и поля, а в городе, где он не нужен, будет солнечная сухая погода.

Кроме AgI «затравкой» для искусственных осадков может служить «сухой лёд» — твёрдый углекислый газ.

УГАРНЫЙ ГАЗ

Оксид углерода(II), или угарный газ, CO был открыт английским химиком Джозефом Пристли в 1799 г. Это бесцветный газ без вкуса и запаха, он малорастворим в воде (3,5 мл в 100 мл воды при 0 °C), имеет низкие температуры плавления (-205 °C) и кипения (-192 °C).

В атмосферу Земли угарный газ попадает при неполном сгорании органических веществ, при извержении вулканов, а также в результате жизнедеятельности некоторых низших растений (водорослей). Естественный уровень CO в воздухе составляет 0,01—0,9 мг/м^3. Угарный газ очень ядовит. В организме человека и высших животных он активно реагирует с



Пламя горящего угарного газа — красивого сине-фиолетового цвета. Его легко наблюдать самому. Для этого надо зажечь спичку. Нижняя часть пламени светящаяся — этот цвет придают ему раскалённые частицы углерода (продукта неполного сгорания древесины). Сверху пламя окружено сине-фиолетовой каймой. Это горит образующийся при окислении древесины угарный газ.

комплексным соединением железа — гемом крови (связанным с белком глобином), нарушая функции переноса и потребления кислорода тканями. Помимо этого, он вступает в необратимое взаимодействие с некоторыми ферментами, участвующими в энергетическом обмене клетки. При концентрации угарного газа в помещении 880 мг/м^3 смерть наступает через несколько часов, а при 10 г/м^3 — практически мгновенно. Предельно допустимое содержание угарного газа в воздухе — 20 мг/м^3. Первыми признаками отравления CO (при концентрации 6—30 мг/м^3) являются снижение чувствительности зрения и слуха, головная боль, изменение частоты сердечных сокращений. Если человек отравился угарным газом, его надо вывести на свежий воздух, сделать ему искусственное дыхание, в лёгких случаях отравления — дать крепкого чаю или кофе.

Большие количества оксида углерода (II) поступают в атмосферу в результате деятельности человека. Так, автомобиль в среднем за год выбрасывает в воздух около 530 кг CO. При сжигании в двигателе внутреннего сгорания 1 л бензина выброс угарного газа колеблется от 1 50 до 800 г. На автострадах России средняя концентрация CO составляет 6—57 мг/м^3, т. е. превышает порог отравления. Угарный газ накапливается в плохо проветриваемых дворах перед домами, расположенными вблизи автострад, в подвалах и гаражах. В последние годы на автодорогах организованы специальные пункты по контролю содержания угарного газа и других продуктов неполного сгорания топлива (CO-CH-контроль).

При комнатной температуре угарный газ довольно инертен. Он не взаимодействует с водой и растворами щелочей, т. е. является несолеобразующим оксидом, однако при нагревании вступает в

реакцию с твёрдыми щелочами: $CO+KOH=HCOOK$ (формиат калия, соль муравьиной кислоты); $CO+Ca(OH)_2=CaCO_3+H_2$. Эти реакции применяют для выделения водорода из синтез-газа ($CO+3H_2$), образующегося при взаимодействии метана с перегретым водяным паром.

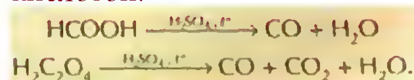
Интересным свойством угарного газа является его способность образовывать соединения с переходными металлами — карбонилы, например: $Ni+4CO \xrightarrow{70°C} Ni(CO)_4$.

Оксид углерода(II) — прекрасный восстановитель. При нагревании он окисляется кислородом воздуха: $2CO+O_2=2CO_2$. Эту реакцию возможно осуществить и при комнатной температуре, используя катализатор — платину или палладий. Такие катализаторы устанавливают на автомобилях для уменьшения выброса CO в атмосферу.

При реакции CO с хлором образуется очень ядовитый газ фосген ($t_{кип}$=7,6 °C): $CO+Cl_2=COCl_2$. Раньше его применяли в качестве боевого отравляющего вещества, а сейчас используют в производстве синтетических полимеров полиуретанов.

Угарный газ используют при выплавке чугуна и стали для восстановления железа из оксидов, он находит широкое применение и в органическом синтезе. При взаимодействии смеси оксида углерола(II) с водородом в зависимости от условий (температуры, давления) образуются различные продукты — спирты, карбонильные соединения, карбоновые кислоты. Особенно большое значение имеет реакция синтеза метанола: $CO+2H_2=CH_3OH$, являющегося одним из основных продуктов органического синтеза. Угарный газ используют для синтеза фосгена, муравьиной кислоты, в качестве высококалорийного топлива.

В промышленности угарный газ получают газификацией твёрдого топлива (кокса) — взаимодействием его с кислородом и перегретым водяным паром: $C+O_2 \leftrightarrow CO_2$; $CO_2+C \leftrightarrow 2CO$ и $C+H_2O \leftrightarrow CO+H_2$. В лаборатории для получения угарного газа производят обезвоживание органических кислот — муравьиной и щавелевой, действуя на них концентрированной серной кислотой:



$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4, t} CO + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4, t} CO + CO_2 + H_2O.$$



Предприятия чёрной металлургии
Выбрасывают в атмосферу оксид
серы (IV), сажу, летучие органические вещества,
образующиеся при коксовании угля,
а также угарный газ — побочный продукт
восстановления железа.



Смог над Каиром.

«обогащают» окружающий воздух сероводородом, хлором, фенолом C_6H_5OH и формальдегидом. Такие предприятия сильно ухудшают качество воздуха во многих городах. Красноярск, например, загрязняет окрестности фтороводородом, Норильск, Мончегорск и Никель — сернистым газом, Воскресенск — оксидами серы и азота, Северодонецк (Украина) — аммиаком.

Сильное загрязнение воздуха в больших городах или вблизи крупных заводов называют смогом *(англ.* smog от smoke — «дым» и fog — «туман»), В Лондоне и некоторых других городах смог проявляется в виде густого тумана. Капли тумана, в которых растворяются соединения серы и азота, довольно быстро превращаются в капли кислоты. Чаще встречается смог другого типа: при отсутствии ветра над городом верхние слои воздуха прогреваются сильнее, чем нижние. Тогда все выбрасываемые газы не могут уйти из приземного слоя, и над городом повисает едкая пелена (смог мексиканского типа). Под действием солнечного света в таком смоге образуются различные неустойчивые, но весьма токсичные продукты.

Как показывает опыт многих европейских стран, проблему смога можно решить, оснащая автомобили высокоэффективными катализаторами полного сгорания топлива и создавая на промышленных предприятиях специальные системы газоочистки.

ЧТО МЫ ПЬЕМ

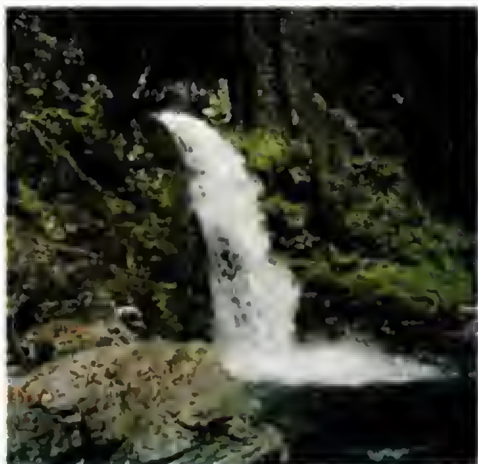
«Вода! У тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя не опишешь, тобой наслаждаешься, не понимая, что ты такое. Ты не просто необходима для жизни, ты и есть жизнь» — эти слова написал французский писатель и лётчик Антуан де Сент-Экзюпери после того, как его самолёт разбился в пустыне и он несколько дней провёл под палящим солнцем.

Вода составляет большую часть массы живых организмов. Так, в теле человека на долю воды приходится 2/3 массы, а в медузе её содержание превышает 99%. Для большинства
организмов потеря 1/20 части воды оказывается смертельной.

Десятки видов молекул и ионов, растворённых в природной воде, превращают её в чудо природы, в колыбель жизни и связующее звено между неорганической материей и живым веществом.

СОЛИ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Если капельку воды нанести на стекло и подождать, пока она испарится, то на месте капли будут видны белые



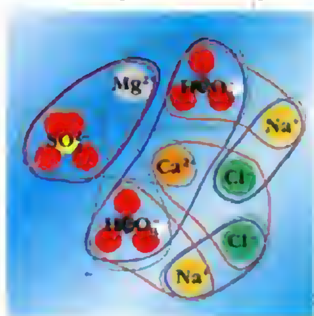
разводы — это кристаллизуются растворимые в воде соли. Содержание солей в природных водах различается в тысячи раз. Например, в литре дождевой воды содержатся единицы, максимум десятки миллиграммов солей. А в литре воды из залива Кара-Богаз-Гол (Каспийское море) — 300 г, почти треть от массы раствора.

В водных растворах подавляющее большинство солей существует в виде ионов.

В природных водах преобладают три аниона (гидрокарбонат HCO^-_3,
хлорид Cl^- и сульфат SO^{2-}_4) и четыре катиона (кальций Ca^{2+}, магний Mg^{2+}, натрий Na^+ и калий K^+) — их называют *главг1ыми ионами.* Хлорид-ионы придают воде солёный вкус, сульфат-ионы, ионы кальция и магния — горький, гидрокарбонат-ионы безвкусны.

Гидрокарбонат-ионы нейтрализуют кислоты, попадающие в водоём с атмосферными осадками или образующиеся в результате жизнедеятельности организмов: $H^++HCO^-_3=H_2O+CO_2\uparrow$. С концентрацией гидрокарбонат-ионов напрямую связана устойчивость водоёмов к кислотным дождям. Наиболее чувствительны к ним реки и озёра Карелии, Финляндии, Скандинавии, в водах которых этих ионов практически нет.

Ионы попадают в водоёмы из трёх источников. Первый источник — атмосферные осадки, формирующиеся над океанами. Штормовой ветер срывает с водной поверхности мельчайшие капельки, а затем воздушные потоки переносят их на тысячи километров. Поскольку морская вода содержит в основном ионы Cl^- и Na^+, их с осадками выпадет больше всего — несколько тонн на 1 км^2 за год. В реки и озёра Европейской России 2/3 всех



Соли, которые могли бы образоваться при удалении воды из раствора, содержащего смесь ионов. Гидрокарбонаты кальция и магния существуют лишь в растворе и не могут быть выделены в твёрдом виде.



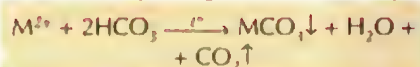


Соляные источники Памуккале. Турция. Это одно из немногих мест в мире, где на поверхность земли изливаются концентрированные рассолы (с температурой 33—35 °С). Из них кристаллизуются минеральные соли в виде сталактитов и сталагмитов.

445

ВОДА ЖЁСТКАЯ И МЯГКАЯ

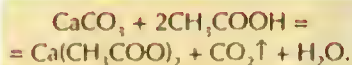
Если заглянуть внутрь чайника, в котором кипятят воду, на стенках можно увидеть жёлто-коричневый шершавый налёт — накипь. Откуда она берётся? В водопроводной воде всегда присутствуют ионы двухвалентных металлов — кальция, магния и других, а также гидрокарбонат-ионы. Когда воду нагревают, между ними происходит реакция:



$$M^{2+} + 2HCO_3^- \xrightarrow{t^\circ} MCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

(символом «М» обозначены Са или Mg). Выпадающий в осадок карбонат — это и есть накипь.

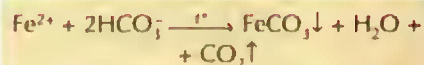
Чтобы удалить накипь, достаточно залить чайник на ночь раствором столового уксуса (для экономии его можно разбавить в 2—3 раза, но тогда процесс будет идти дольше). Карбонаты медленно растворяются в уксусе:



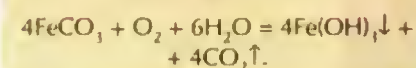
$$CaCO_3 + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Для ускорения реакции уксус можно прокипятить в чайнике.

Карбонаты кальция и магния — бесцветные, а коричневый цвет накипь приобретает за счёт примеси гидроксида железа(III), образующегося при окислении карбоната железа(П):



$$Fe^{2+} + 2HCO_3^- \xrightarrow{t^\circ} FeCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

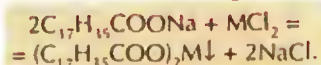


$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 4CO_2\uparrow.$$

Воду, в которой мыло плохо пенится, называют жёсткой. И здесь опять-таки виноваты ионы кальция и магния — именно они мешают образованию пены. Убедиться в этом поможет простой опыт.

Сначала приготовим жёсткую воду. Способов есть множество. Можно, например, развести в стакане водопроводной воды две столовые ложки продающегося в аптеках 10-процентного раствора хлорида кальция. Или в таком же количестве воды растворить чайную ложку морской соли — сложной смеси различных солеи, в которой присутствуют соединения магния. А можно использовать и «готовую» жёсткую воду — кальциевую или магниевую минеральную. Растворим в жёсткой воде кусочек хозяйственного мыла размером с 2—3 спичечных головки и для сравнения такой же кусочек — в стакане обычной водопроводной воды. В обоих случаях получится мутный раствор. Теперь через трубочку или соломинку продуем в мыльные растворы воздух. В обычной воде появится пена, а в жёсткой — нет.

Причина в том, что ионы двухвалентных металлов реагируют со стеаратом натрия, из которого состоит мыло. При этом образуются нерастворимые стеараты, и мыльная пена разрушается:



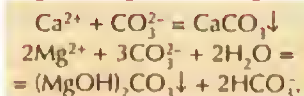
$$2C_{17}H_{35}COONa + MCl_2 = (C_{17}H_{35}COO)_2M\downarrow + 2NaCl.$$

С одной стороны, умеренная жёсткость — обязательное качество для питьевой воды, поскольку из неё мы получаем значительную часть кальция, необходимого организму. С другой стороны, жёсткость серьёзно мешает при использовании воды и в домашнем хозяйстве, и в промышленности. Накипь отлагается на внутренних стенках котлов и труб. Из-за неё внутренний диаметр старых отопительных труб оказывается сужен в два-три раза. К тому же, накипь — образование пористое и служит теплоизолятором. В результате трубы центрального отопления перестают отдавать тепло, а стенки котлов — пропускать тепло к воде, которую нужно нагреть. А стоит в корке накипи возникнуть трещине, как горячая вода добирается до стенки трубы. Если это случится зимой, то из-за локального перепада температур труба может лопнуть.

Вот почему жёсткость водопроводной воды приходится нормировать. По российским стандартам содержание в ней ионов кальция и магния не должно превышать 3,5 ммоль/л. Если считать, что вся жёсткость обеспечивается гидрокарбонатом кальция $Ca(HCO_3)_2$, то это соответствует 0,55 г данного вещества в литре. Когда жёсткость воды в источнике превышает этот показатель (а такое бывает во многих степных и полупустынных водоёмах), воду пропускают через специальные сложные органические вещества — ионообменные смолы, которые связывают ионы кальция и магния.

Жёсткость, которая обусловлена гидрокарбонатами кальция и магния, устраняется кипячением, и её называют временной. Но есть другие соли кальция и магния (хлориды, сульфаты), в изобилии присутствующие в воде, и кипячение их не удаляет. Вызванная ими жёсткость называется постоянной. В системах отопления и теплообмена она практически не мешает — мешает только временная. Если к воде добавить какую-либо кислоту, она разрушит гидрокарбонаты: $H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2\uparrow$. Тем самым временная жёсткость перейдёт в постоянную, и образование накипи будет предотвращено. Однако избыток кислоты может вызвать коррозию труб.

Чтобы соли не мешали образованию мыльной пены, нужно удалять любую жёсткость. Самый старый способ — добавление к воде стиральной соды Na_2CO_3. Она связывает ионы кальция и магния в нерастворимые карбонаты:



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$$

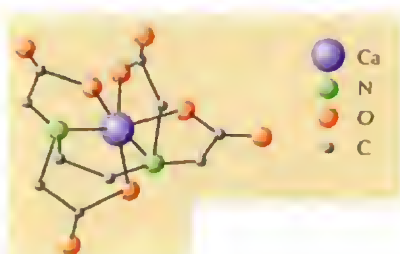
$$2Mg^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2H_2O = (MgOH)_2CO_3\downarrow + 2HCO_3^-.$$

Соду смешивают с мылом и получают простейший стиральный порошок, которому не страшна жёсткая вода. Иногда вместо соды используют фосфат натрия, также образующий с магнием и кальцием нерастворимые соединения.

И карбонат, и фосфат натрия — довольно сильные основания, поэтому порошки на их основе лучше применять для стирки тканей из волокон растительного происхождения — льняных и хлопковых; белковые волокна, в первую очередь шерсть и шёлк, от таких порошков быстро разрушаются.

Более щадящий, но и более дорогой способ умягчения воды — добавление двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты Na_2H_2ЭДТА (трилона Б), которая образует с кальцием и магнием прочное комплексное соединение:


$H_2ЭДТА^{2-} + Ca^{2+} = CaЭДТА^{2-} + 2H^+$.

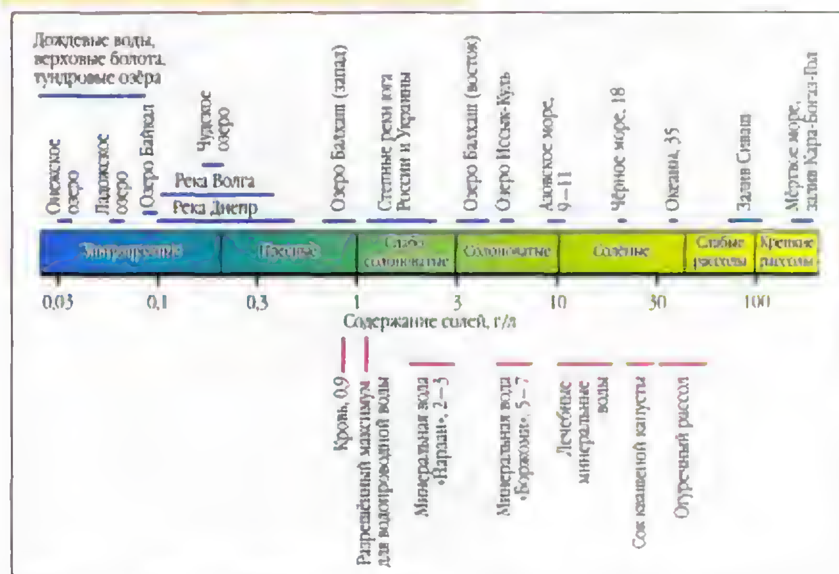


Строение иона СаЭДТА$^{2-}$.

В моющих средствах для твёрдых поверхностей в качестве умягчителей используют цеолиты. Это алюмосиликаты, в кристаллической решётке которых есть пустоты, куда могут встраиваться ионы кальция и магния. Кроме того, цеолиты очень тверды и оказываются хорошими абразивами, т. е. механически счищают грязь. А ещё они легко адсорбируют многие органические вещества, которые нужно смывать с поверхностей. Поэтому введение цеолитов в моющие средства «убивает сразу трёх зайцев».

Однако все описанные умягчители весьма ограниченно применимы в средствах для умывания. Сода и фосфат натрия плохи, поскольку, как и любые основания, медленно разрушают кожу; трилон Б — из-за свойства выводить из поверхностных слоёв кожи соли кальция; цеолиты сдирают верхний слой кожи, как наждак. В лучших гигиенических средствах (мылах, шампунях, пенах для ванн и т. д.) избегают использования умягчителей. В них мыло заменяют веществами, которые не образуют с кальцием и магнием нерастворимых соединений. Это в первую очередь лаурилсульфат натрия $H_3C—(CH_2)_{10}—O—SO_3Na$ и оксиэтилированные спирты и кислоты, например $H_3C—(CH_2)_{11}—(O—CH_2—CH_2)_n—OH$.





Содержание минеральных солей в водах различных водоёмов, физиологических жидкостях и пищевых продуктах.

хлорид-ионов поступают с дождём и снегом.

Второй источник солей — горные породы. Часть воды, выпавшей в виде осадков, впитывается в грунт, а из него попадает в реки. При этом многие компоненты грунта реагируют с водой или с растворённым в ней углекислым газом. Так, известняк легко образует растворимый (до 1,6 г/л) гидрокарбонат кальция: $CaCO_3+H_2O+CO_2=Ca(HCO_3)_2$. Почти на всей европейской части России (кроме Карелии и Мурманской области) известняки, а также доломиты $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ залегают довольно близко к поверхности. Поэтому вода здесь содержит преимущественно гидрокарбонаты кальция и магния. В таких реках, как Волга, Дон, Северная Двина, и основных их притоках гидрокарбонаты кальция и магния составляют от 3/4 до 9/10 всех растворённых солей.

Соли попадают в водоёмы и в результате деятельности человека. Так, хлориды натрия и кальция зимой в изобилии сыплют на дороги, чтобы растапливать лёд. За один сезон на 1 $м^2$ дорог приходится до 100 кг соли. Весной вместе с талой водой она стекает в реки. Треть хлоридов в реках европейской части России привнесена туда человеком. В реках, на которых стоят крупные города, эта доля гораз-

ПОЧЕМУ СУЛЬФАТЫ — СЛАБИТЕЛЬНОЕ

Слабительное действие сульфатов (в первую очередь сульфатов натрия и магния) основано на механизме осмоса (см. статью «Его Величество Раствор»). Сульфат-ионы и ионы магния всасывают-ся в желудочно-кишечном тракте в ограниченных количествах. Поэтому в кишечнике создаётся высокая концентрация этих солей, и в него через кишечную стенку устремляется вода. В результате содержимое кишечника разжижается. Побочное действие слабительных состоит в том, что они могут вызвать жажду, поскольку происходит обезвоживание организма.

Поскольку в морской воде содержатся сульфаты, она обладает слабительным действием. Когда в 1847 г. первая экспедиция под командованием лейтенанта Жеребцова вошла на корвете «Волга» в залив Кара-Богаз-Гол, кок использовал для приготовления пищи соль, в изобилии лежавшую по берегам. Но это оказалась не обычная поваренная соль, а мирабилит — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, что вызвало бурное возмущение команды.



Мирабилит — ценное химическое сырьё.

ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ

Если для химика слово «соль» означает тысячи самых разных соединений, то для неспециалистов лишь одно — поваренную соль, или хлорид натрия, NaCl. Вкус этой приправы уникален, им не обладает никакое другое вещество! Например, такие соли, как KCl, NaBr, NaI, имеют отчётливый горьковатый привкус.

Без соли поистине нет жизни. У всех народов она символ гостеприимства, радушия. Хлебом-солью встречают самых дорогих гостей. А вот просыпать соль по древним поверьям означало несчастье: на знаменитой фреске Леонардо да Винчи «Тайная вечеря» в трапезной монастыря Санта-Мария делле Грацие в Милане один из апостолов, Иуда Искариот, неловким движением руки опрокидывает солонку.

В теле человека содержится более 200 г NaCl, из которых 45 г растворено в крови. Входящие в соль ионы Na^+ содержатся в межклеточной жидкости, а ионы Cl^- в виде слабого раствора соляной кислоты входят в состав желудочного сока. Взрослому человеку нужно получать в день примерно 10 г NaCl, включая и ту соль,

что находится в употребляемых продуктах. Недостаток её в пище пагубно сказывается на здоровье, а полное отсутствие чревато гибелью.

Природные источники NaCl разнообразны. Соль растворена в морской воде. Минерал галит образует под землёй громадные залежи каменной соли. Только в России её запасы исчисляются десятками миллиардов тонн! Галит содержит до 8 % других солей, в основном магния и кальция. Это придаёт каменной соли особые свойства. Вот почему для засолки грибов или капусты лучше брать менее чистые (и более дешёвые) сорта поваренной соли: благодаря присутствию в них солей магния и кальция продукт приобретает приятный привкус и свойство аппетитно хрустеть.

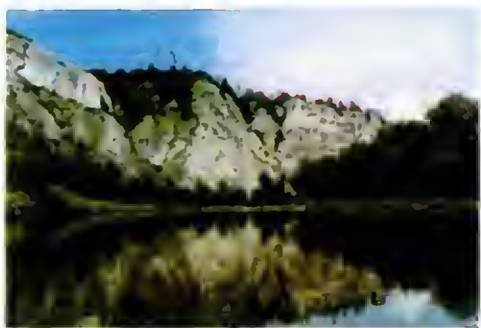
Из-за примесей поваренная соль обычно гигроскопична — поглощает влагу из воздуха, а при хранении слёживается, образуя твёрдый ком. Чтобы предотвратить это, к ней добавляют безвредные карбонаты кальция и магния, фосфаты и силикаты кальция. Иногда в соль подмешивают немного (примерно 0,01 %) соединений иода, что особенно важно в регионах, где в воде и продуктах питания недостаточно этого элемента.

В солевые брикеты для животных вводят полезные микроэлементы — марганец, бор, цинк, железо и др.

Но всё же человеку больше подходит соль, получаемая из морской воды. Естественное сочетание в ней примесей аналогично минеральному составу биологических жидкостей в нашем организме.

Хлорид натрия представляет интерес и для химика-исследователя. Обычно NaCl образует кубические кристаллы. Но если насыщенный раствор соли сильно охладить, например выставив зимой на мороз, то взору предстанут шестиугольные пластинки кристаллогидрата $NaCl \cdot 2H_2O$. Именно так получил впервые это соединение в 1792 г. русский химик и фармацевт Товий Егорович Ловиц. Минерал был назван гидрогалитом — «водной солью»; он устойчив ниже температуры +0,15 °С.

В лютые зимы в соляных озёрах образуется криогалит, т. е. «ледяная соль» (от *греч.* «криос» — «холод»). Как показали исследования, природные кристаллы криогалита содержат от 61 до 78 % воды и образуются при охлаждении рассолов ниже -22 °С. Крупные шестиугольные кристаллы природного криогалита невероятно



Реки, текущие по известнякам, насыщаются гидрокарбонатом кальция. Берега реки Белой (Башкирия) сложены известняком.

до больше. Например, концентрация хлоридов в Москве-реке на выходе из города в 4—5 раз выше, чем на входе. Вода, попавшая на земную поверхность, частично просачивается в грунт и доходит до водонепроницаемого слоя (как правило, глин). Так образуются подземные воды. Пока вода фильтруется через грунт, она очищается от большинства микропримесей. Поэтому питьевую воду для многих городов, особенно небольших, берут не из поверхностных источников, а из подземных. Однако с глубиной минерализация воды растёт. В частности, под Москвой на глубине 1000— 1200 м залегают крепкие рассолы.

ГАЗЫ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Если налить в стакан холодную воду из-под крана и поставить в тёплое место, на стенках появятся пузырьки газа. Газы были растворены в холодной воде и выделились при нагревании (поскольку растворимость газов при

красивы, особенно при солнечном свете: они похожи на замечательные каменные цветы. Жаль только, что они устойчивы лишь на сильном морозе и очень редко встречаются.

При кристаллизации вода может включаться в кристаллы NaCl и чисто механически. Чем кристаллы крупнее, тем больше они захватывают рассола. Даже совершенно сухая с виду соль, особенно крупная, трещит и «разбрызгивается», если её бросить на горячую сковороду: вскипающая вода «взрывает» кристаллы (по этой же причине трещат и сырые дрова в печке). Но кристаллы NaCl могут включать не только воду. Так, из раствора, содержащего хлорид натрия и глюкозу, выделяются красивые кристаллы состава $NaCl\bullet(C_6H_{12}O_6)_2\bullet 2H_2O$. Редкое сочетание солёного и сладкого!

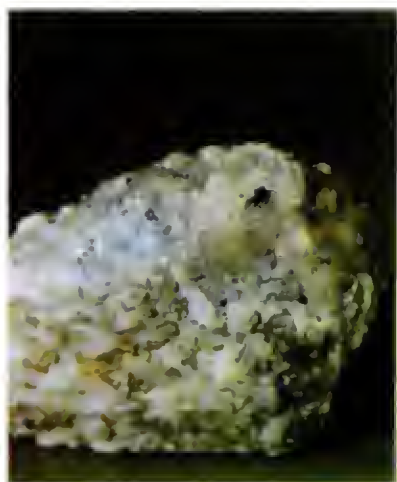
Чистый хлорид натрия также способен образовывать кристаллы разной формы. В присутствии мочевины, буры и некоторых других соединений получаются 8-гранные октаэдры, а иногда и 20-гранные ромбододекаэдры (комбинация октаэдра и 12-гранного додекаэдра).

Изменить можно не только форму, но и цвет кристаллов NaCl. Если прокалить их без доступа воздуха с небольшим количеством металлического натрия, они приобретут красивую сине-фиолетовую окраску, включив в себя мельчайшие частицы натрия диаметром от 1 до 5 нм. Растворение такой соли в воде выглядит как фокус — синие кристаллы дают совершенно бесцветный раствор.

Природная каменная соль тоже бывает окрашена в голубой, синий и фиолетовый цвет. «Художником» тут выступают свободные электроны, образующиеся под действием излучения радиоактивных минералов земной коры.

А вот в южных районах нашей страны есть водоёмы, в которых осаждается соль красного цвета (к тому же она иногда имеет и отчётливый запах). Это нашло отражение в названиях озёр, расположенных в низовьях Волги: Розовое, Красное, Большое и Малое Малиновские. Добывали красную соль ещё в XVIII в., а Малиновские озёра были личной собственностью Екатерины II. Императрица любила поражать гостей-иностранцев, приказывая подавать к столу ароматную розово-фиолетовую соль. Впоследствии выяснилось, что причиной столь необычной окраски и запаха чаще всего являются микроорганизмы, которые не могут жить без соли. Их так и называют: галофилы, т. е. «любители соли» (от *греч.* «филео» — «люблю»). Сейчас такую соль в пищу не употребляют.

Стоит заметить, что среди людей тоже встречаются «галофилы», которые неумеренно солят пищу. Однако следует помнить, что избыток соли вреден — всё хорошо в меру.



Кристаллы сильвина KCl, подобно каменной соли, часто бывают окрашены в фиолетовый цвет.

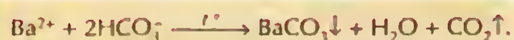
449

КАК ОБНАРУЖИТЬ ГЛАВНЫЕ ИОНЫ

Хлориды. В пробу воды (2—3 мл), подкисленную уксусом, добавить несколько капель раствора нитрата серебра $AgNO_3$ в дистиллированной воде. Если в воде присутствуют хлорид-ионы, выпадет белый творожистый осадок (или, если этих ионов мало, появится помутнение) хлорида серебра: $Ag^{+}+Cl^{-}=AgCl\downarrow$.

Сульфаты. В пробу воды, подкисленную уксусом, внести несколько капель раствора хлорида бария $BaCl_2$ в дистиллированной воде. Если вода содержит сульфат-ионы, образуется белый осадок сульфата бария: $Ba^{2+}+SO_4^{2-}=BaSO_4\downarrow$.

Гидрокарбонаты. В пробу воды добавить несколько капель раствора хлорида бария $BaCl_2$ в дистиллированной воде. Дать отстояться осадку сульфата бария (который выпадает, если в воде есть сульфат-ионы), перелить жидкость над осадком в другой сосуд и нагреть на водяной бане (см. статью «Сделай сам»). Гидрокарбонат-ионы при нагревании превращаются в карбонат-ионы, образующие с ионами Ba^{2+} белый осадок:,



Вместо хлорида бария можно использовать хлорид кальция $CaCl_2$, раствор которого продаётся в аптеке.

Кальций и магний. В пробу воды добавить несколько капель насыщенного раствора стиральной соды (карбоната натрия Na_2CO_3). Если в воде есть ионы кальция или магния, появится белый осадок: $M^{2+} + CO_3^{2-} = MCO_3\downarrow$.

Натрий. Обнаружить натрий какими-либо реагентами очень сложно, поскольку ион Na^{+} почти не образует нерастворимых солей. Зато он окрашивает пламя в жёлтый цвет. Поэтому надо взять стальную или нихромовую проволочку, прокалить её в пламени горелки, окунуть в пробу воды и вновь внести в пламя. Если в воде присутствуют соли натрия, пламя окрасится в жёлтый цвет.

нагревании уменьшается). Это кислород, азот и углекислый газ.

Кислород необходим всем организмам для дыхания, а углекислый газ — растениям для фотосинтеза. Кроме того, кислород обеспечивает разложение органических остатков. Когда его в воде мало, органические остатки окисляются не полностью. Образующиеся соединения придают воде специфический запах тины. Что же касается углекислого газа, то он, во-первых, переводит в воду ряд элементов из горных пород, а во-вторых, нейтрализует попадающие в воду основания.



Зимой в замерзающих водоёмах концентрация кислорода резко снижается: ведь он продолжает расходоваться в процессах гниения и дыхания, а поступать ему неоткуда. Озеро Глубошня. Псковская область.

ЧТО ОКРАШИВАЕТ ПРИРОДНУЮ ВОДУ

Наверняка многие знают, что в болотах вода имеет коричневый цвет. Речные и озёрные воды окрашены гораздо слабее. Окраску природной воде придают гуминовые кислоты — как вымывающиеся из почвы и торфа, так и образующиеся при разложении водных организмов (см. статью «Что под нами»). В холодных климатических зонах (тундре) очень мало органических остатков, и там водоёмы почти не содержат гуминовых кислот. А в зоне лесов, особенно хвойных, где



Шторм, только что прошедший на озере Во'же (Вологодская область), перемешал верхние слои воды и обогатил их кислородом.

органических остатков образуется много и они не успевают полностью разложиться, содержание гуминовых кислот составляет несколько десятков миллиграммов на литр. Особенно богаты ими болотные воды — 500 мг/л. Гуминовые кислоты не только подкисляют воду в водоёме, но ещё и связывают практически все тяжёлые металлы в прочные комплексные соединения.

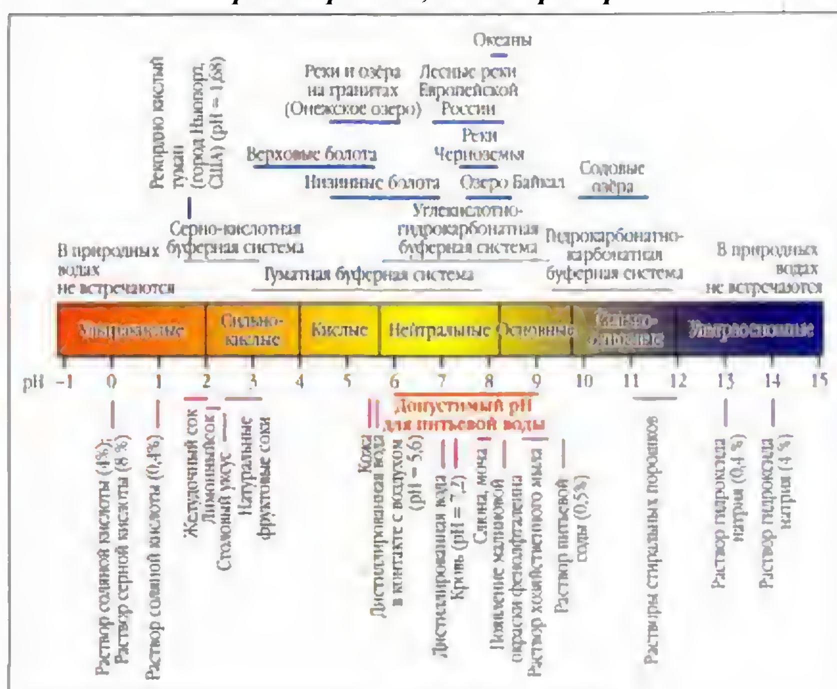
КИСЛОТНОСТЬ ВОДЫ

Большинство живых организмов могут существовать лишь в средах, близких к нейтральным. Отчасти это связано с тем, что под действием ионов H^+ и OH^- многие белки, содержащие кислотные или основные группы, изменяют свою конфигурацию и заряд. А в сильнокислой и сильнощелочной средах рвётся пептидная связь, которая соединяет отдельные аминокислотные остатки в длинные белковые цепи. Из-за этого ультраосновные (сильнощелочные) растворы вызывают щелочные ожоги

кожи и разрушают шёлк и шерсть, состоящие из белка. Все живые организмы вынуждены поддерживать во внутриклеточных жидкостях определённое значение кислотности среды (pH).
Природная вода способна сохранять значение pH более или менее постоянным, даже если в неё извне попадает определённое количество



Если водоём загрязняется соединениями азота и фосфора, он зацветает: в воде появляется множество микроводорослей, и она приобретает зелёный цвет.



Уровень кислотности природных вод, некоторых растворов и физиологических жидкостей.

кислоты или основания. Если в литр дистиллированной воды внести каплю концентрированной соляной кислоты, то pH понизится с 7 до 4. А если каплю соляной кислоты добавить в литр речной воды с pH=7, показатель почти не изменится. Кислоты и основания, попадающие в природную воду, нейтрализуются растворёнными в ней углекислым газом и гидрокарбонат-ионами: $H^+ + HCO^-_3 = H_2O + CO_2$; $OH^- + CO_2 = HCO^-_3$.

МЕЗОЭЛЕМЕНТЫ

Кроме главных ионов, содержание которых в воде достаточно велико, ряд элементов: азот, фосфор, кремний, алюминий, железо, фтор — присутствуют в ней в концентрациях от 0,1 до 10 мг/л. Они называются *мезоэлементами* (от *греч.* «мезос» — «средний», «промежуточный»).

Азот в форме нитратов NO^-_3 попадает в водоёмы с дождевой водой, а в форме аминокислот, мочевины $(NH_2)_2CO$ и солей аммония NH^+_4 — при разложении органических остатков. Фосфор существует в воде в

МОРСКОЕ ЗОЛОТО

После поражения в Первой мировой войне 1914—1918 гг. Германия должна была выплатить странам-победительницам 132 млрд. золотых марок. Если учесть, что одна золотая марка обеспечивалась 0,358423 г чистого золота, немцам предлагалось раскошелиться почти на 50 тыс. тонн золота!

Помочь родному отечеству взялся видный немецкий химик Фриц Габер (подробнее о его судьбе можно узнать из дополнительного очерка «Из истории удобрений»). Он, как, впрочем, и все химики, знал, что реки, особенно протекающие в золотоносных районах, ежегодно выносят в моря и океаны немало золота. Согласно проведённым к тому времени исследованиям, в тонне морской воды содержалось от 2 до 65 мг золота. Вот Габер и решил найти способ извлекать из неё драгоценный металл в промышленных масштабах.

В полной секретности начались подготовительные работы. Два года ушло только на совершенствование методов анализа сверхмалых концентраций золота в воде. Габер использовал способность небольших количеств свинца, осаждаемого из раствора в виде нерастворимого сульфида PbS, увлекать с собой в осадок всё золото, имеющееся в воде. Этот осадок затем восстанавливали до свинца и переплавкой получали маленький шарик (королёк) с примесями золота. Свинец удаляли прокаливанием (он при этом превращался в оксид PbO), а то, что оставалось, сплавляли с бурой. В расплаве и содержалось крохотное зёрнышко золота, которое можно было рассмотреть только под микроскопом. Зная размеры и плотность золотого шарика, легко рассчитать его массу. Этот процесс Габер и решил положить в основу промышленного извлечения золота из морской воды.

Первые анализы дали обнадёживающие результаты: от 5 до 10 мг золота на тонну воды. Это означало, что во всех морях и океанах — от 7 до 14 млрд. тонн драгоценного металла. Габер решил уточнить содержание золота в разных точках мирового океана: может быть, найдутся более богатые им районы?

В 1925 г. секретная экспедиция на специально оборудованном исследовательском судне, курсируя в Атлантическом океане между Европой, Америкой и Африкой, отобрала свыше 5000 проб воды, которые в опломбированных сосудах были посланы в Берлин. Ещё несколько сотен проб доставили из других мест, в частности из Северного Ледовитого океана (здесь постарались коллеги Габера из СССР, с которыми у Германии к тому времени установились особо дружеские отношения).

Результаты анализов были плачевными: оказалось, что все предыдущие данные неверны, и в тонне воды содержится не 5—10 мг, а в сотни раз меньше — не более 0,01 мг золота. Примерно столько же его обнаружил Габер и в рейнской воде, хотя река и протекает через золотоносные районы. Таким образом, получалось, что золото из морской воды обойдётся гораздо дороже добытого обычными способами. После многолетних усилий Габер заявил: «Я отказываюсь искать сомнительную иголку в стоге сена».

Любопытно, что в дальнейшем, по мере развития аналитических методов и повышения их чувствительности, показатель уровня содержания золота в морской воде оказывался всё меньше и меньше. Это можно объяснить тем, что ничтожная примесь драгоценного металла всегда содержится в использованных реактивах, и если данный фактор не учитывать, можно крупно ошибиться. Так, в 80-х гг. XX в. среднее содержание золота в морской воде всё ещё оценивалось в 0,004 мг/т — всего в 2,5 раза меньше, чем нашёл Габер. В таком случае во всей морской воде (а её на Земле 1,4 квинтиллиона тонн — число с 18 нулями) должно содержаться свыше 5 млн. тонн золота — значительно больше, чем было добыто за всю историю человечества. Однако в начале 90-х гг. геологи, применив более чувствительные и надёжные методы анализа, пришли к выводу, что

содержание этого драгоценного металла в воде намного меньше — только 1 атом золота на 500 трон молекул воды. А значит, всего в воде находятся уже не миллионы, а «лишь» 30 тыс. тонн золота — это в несколько раз меньше, чем хранится в банках, сейфах и домашних шкатулках, а также носится на пальцах, шеях и в ушах.



Синеватая плёнка на поверхности воды — это $Fe(OH)_3$, образующийся, когда подземные воды, содержавшие ионы Fe^{2+}, вступают в контакт с воздухом. Её часто путают с масляной плёнкой, однако различить их очень легко: у плёнки гидроксида железа рваные края. Если поверхность воды слегка взволновать, гидроксидная плёнка, в отличие от масляной, не будет переливаться.

форме гидрофосфатов HPO^{2-}_4 и дигидрофосфатов $H_2PO^-_4$, образующихся в результате разложения органических остатков.

Кремний попадает в природные воды преимущественно в виде частиц SiO_2 — продукта разрушения горных пород.

Алюминий поступает в водоёмы в результате действия кислот на глины (каолин): $Al_2[Si_2O_5](OH)_4+6H^+=2SiO_2\downarrow+5H_2O+2Al^{3+}$.

Основной источник железа — железосодержащие глины. Органиче-

ские остатки (ниже обозначаются как «С»), находящиеся в контакте с ними, восстанавливают железо до двухвалентного, которое медленно вымывается в форме гидрокарбоната или солей гуминовых кислот: $2Fe_2O_3$+«С»$+4H_2O+7CO_2=4Fe(HCO_3)_2$.

Когда вода с растворёнными в ней ионами Fe^{2+} вступает в контакт с воздухом, железо быстро окисляется, образуя коричневый осадок гидроксида $Fe(OH)_3$. Со временем он превращается в болотную руду — бурый железняк (лимонит) $FeO(OH)$.

Карельская болотная руда использовалась в XVIII—XIX столетиях для получения железа.

ВОДОПОДГОТОВКА

Прежде чем природная вода станет пригодной для питья, она подвергается осветлению (так называют процесс удаления взвешенных веществ) и обеззараживанию. Иногда воду очищают и от специфических примесей: железа, кальция, магния и др.

МИНЕРАЛЬНЫЕ И СТОЛОВЫЕ ВОДЫ

Как правило, пол минеральной водой подразумевают воду, пригодную для питья без дополнительной подготовки и обладающую биологической активностью. Однако по общепринятой международной классификации минеральной считается вода с содержанием солей больше 1 г/л. Если концентрация солей меньше, воду положено называть столовой.

Влияние минеральных вод на организм не всегда можно предугадать. Поэтому их нужно принимать в ограниченном количестве, лучше предварительно проконсультировавшись с врачом. А воды, содержащие свыше 10 г/л солей или специфические биологически активные компоненты, следует пить только по предписанию врача.

Такие воды называют лечебными, в отличие от лечебно-столовых с минерализацией 1—10 г/л.

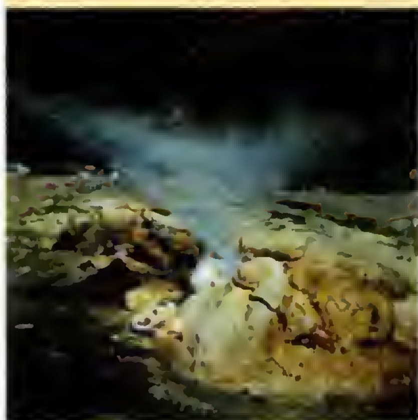
На этикетке любой минеральной воды должны быть приведены её тип, общая минерализация, содержание главных ионов и специфических компонентов. Если хотя бы один из этих параметров не указан, к такой воде нужно относиться с недоверием. Если состав воды указан с большой точностью, значит, анализ проводили всего один раз, ведь состав минеральных вод колеблется в определённых пределах.

Проверить корректность состава минеральной воды, указанного на этикетке, довольно просто. Для этого достаточно сложить средние концентрации всех катионов, делённые на их молярные массы и умноженные на заряд. Таким образом вы найдёте молярную концентрацию положительных зарядов. Затем то же самое нужно проделать для анионов. Если состав воды указан правильно, то найденные молярные концентрации положительных и отрицательных зарядов должны быть одинаковыми.

ОСНОВНЫЕ НОРМИРУЕМЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Число микроорганизмов в 1 $см^3$	не более 100
Число бактерий группы кишечных палочек в 1 л	не более 3
Мутность (содержание взвешенных частиц)	не более 1,5 г/л
pH	6,0 — 9,0
Общая минерализация	100*—1000 мг/л
Кальций	30*—140 мг/л
Щёлочность	0,5—6,5 ммоль/л
Жёсткость	0,75—3,5 ммоль/л
Хлориды	не более 350 мг/л
Сульфаты	не более 500 мг/л
Железо	не более 0,3 мг/л
Медь	не более 1 мг/л
Аммиак	не более 2,0 мг/л (по N)
Цинк	не более 5 мг/л
Алюминий	не более 0,5 мг/л
Нитраты	не более 45 мг/л
Свинец	не более 0,03 мг/л
Фтор	0,7—1,5** мг/л

*Рекомендуемый минимальный уровень.
**В зависимости от региона.



ОПРЕСНЕНИЕ ВОДЫ

Во многих регионах (в первую очередь в степях, полупустынях и пустынях) очень мало пресной воды, зато много солоноватой. Чтобы использовать такую воду для питья и хозяйственных нужд, её приходится опреснять (удалять из неё соли) или умягчать (удалять лишь соли кальция и магния). Для этого применяют ионообменные смолы — органические полимеры, к которым привиты кислотные (как правило, —SO_3H) или основные (чаще всего —NH_2) группы. Полимеры с кислотными группами, способные обменивать ион H^+ на катионы металлов (M^+), называются катионитами:



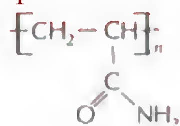
(0 — органическая основа). Полимеры, к которым привиты основные группы, могут связывать анионы (А), обменивая их на ионы OH^-:



и называются анионитами. Если воду пропустить сначала через катионит, а потом через анионит, то катионы и анионы свяжутся ионообменными смолами, а выделяющиеся при этом ионы H^+ и OH^- прореагируют между собой, образовав воду: $H^+ + OH^- = H_2O$.

ВОДОПОДГОТОВКА В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Когда вода берётся из открытого источника, чистота которого вызывает сомнения, её нужно обеззаразить. Для этого достаточно воду прокипятить (заодно при кипячении и последующем отстаивании оседают взвешенные частицы). Если такой возможности нет, в воду добавляют перманганат калия $KMnO_4$, обладающий бактерицидным действием. На литр воды достаточно всего нескольких кристалликов этого соединения. Если вода имеет неприятный запах или гнилостный привкус, её можно обработать активированным углём, который сорбирует все растворённые органические соединения, или перманганатом калия, который окисляет их.



Полиакриламид.

Путь воды в наши дома начинается с оголовка — обложенной камнями трубы на дне водоёма. Камни не дают попасть в трубу различным предметам, которые влечёт по дну течение. Далее вода проходит через в колонну с песком, который задерживает крупные частицы, прошедшие оголовок

После фильтрования из воды удаляют все мелкие частицы, часть микроорганизмов, гуминовых кислот и растворённых солей металлов. Для этого в поток воды непрерывно вводят так называемые хлопьеобразователи (флоккулянты) — алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, сульфат алюминия $Al_2(SO_4)$, или сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$. Смешиваясь с природной водой, они реагируют с гидрокарбонат-ионами, образуя очень рыхлые хлопья гидроксидов:



$Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$ $Fe^{3+} + 3HCO_3^- = Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$.

Эти осадки захватывают не только взвешенные в воде частицы, но и ионы тяжёлых металлов.

Для удаления этих осадков из воды к ней добавляют полиакриламид, после чего вода направляется в отстойник — огромный резервуар, где хлопья гидроксидов, «склеенные» полиакриламидом, оседают на дно.

Затем воду обеззараживают. Для этого её хлорируют, т. е. насыщают хлором до концентрации 1—2 мг/л. Этого количества хлора достаточно для гибели многих микроорганизмов. Хлорированная вода абсолютно безвредна для человека. Но если вода, подвергнутая хлорированию, содержала даже ничтожные концентрации некоторых органических веществ (например, фенолов, которые иногда попадают в атмосферу из сточных вод химических предприятий), то она может стать опасной для жизни. В такой воде образуются ядовитые хлорорганические соединения. Кроме того, хлорированная вода, а также содержащие хлор сливные воды предприятий могут оказать губительное воздействие на окружающую среду. Эксперименты показали, что при концентрации хлора в воде 35 мг/л окуни гибнут через несколько минут, а в хлорированной питьевой воде — через несколько дней.

Пройдя цикл водоподготовки, вода уже не содержит ни вредных микробов, ни органических веществ, ни взвешенных примесей. Но в ней остаётся хлор, который вызывает коррозию металлических труб, придаёт воде неприятный привкус. Поэтому перед подачей потребителю вода не менее суток отстаивается. Если станция водоподготовки не перегружена, хлора после отстаивания обычно не остаётся. Однако в паводок, когда бурные потоки талых вод смывают большие количества грязи, дозу хлора приходится увеличивать, и он не успевает полностью улетучить-

ся. Неудивительно, что по весне водопроводная вода часто пахнет хлором. Иногда вместо хлорирования воды используют озонирование — обработку озоном. Такая вода менее вредна, чем хлорированная, однако озонирование гораздо дороже.

ВОДООЧИСТКА

За день человек выпивает от силы два литра жидкости. Основная же часть водопроводной воды расходуется на хозяйственные нужды — стирку, умывание и т. д.

При естественной биологической очистке сточные воды выливаются на поля орошения. Очищенную воду собирают в прудах-накопителях и после отстаивания сбрасывают в водоёмы.

Для искусственной биологической очистки сточные воды поступают в большие ёмкости, через которые продувают воздух. В этих резервуарах вода перемешивается с активным илом, после чего отстаивается. Содержащиеся в иле микроорганизмы перерабатывают большую часть отходов и многие поверхностно-активные вещества. Наконец, воду хлорируют (для обеззараживания) и отстаивают (чтобы удалить хлор и осадить взвешенные частицы), а лишь затем сбрасывают в водоёмы.

ЧТО ПОД НАМИ

На первый взгляд кажется: поверхность Земли и всё, что залегает под ней, — раз и навсегда застывшая материя. Однако это не так В мельчайших расселинах поверхности, в многометровых толщах глин и известняков, в сжатых гигантскими давлениями глубинных слоях миллионы и миллиарды лет протекают химические процессы, медленно, но непрерывно изменяющие облик планеты.

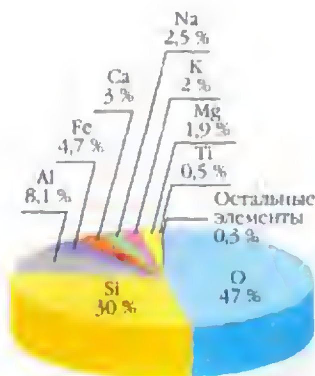
С большей или меньшей степенью уверенности мы можем судить только о химии верхней твёрдой оболочки планеты — земной коры, поскольку глубже человеку пока проникнуть не удалось. Сведения о внутренних сферах — мантии и ядре — учёные получают, изучая распространение сейсмических волн — упругих колебаний, исходящих от очагов землетрясений и ядерных взрывов. Некоторое представление о составе верхних слоёв мантии даёт анализ продуктов извержения вулканов, когда на поверхность Земли изливается магма — расплавленная масса, состоящая из кислородных соединений кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия.

Слой земной коры создаёт в магме огромные давления. При этих условиях в ней растворяются различные газообразные и легколетучие вещества: H_2O, CO_2, HCl, HF, H_2S. При прорыве магмы на земную поверхность во время извержения вулкана происходит выделение из неё летучих компонентов. Например, в Долине Десяти Тысяч Дымов на Аляске за год выделяется 1,25 млн. тонн хлороводорода и 200 тыс. тонн фтороводорода. Многочисленные сероводородные источники на Кавказе — это подземные воды, насыщенные сероводородом, выделяющимся из магмы.

Когда магма подходит близко к земной поверхности или прорывается на поверхность, она начинает



Известняковые пласты.



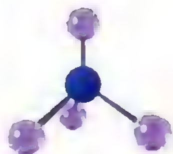
В земной коре содержатся практически все элементы периодической системы. Однако больше 99% всей её массы приходится на девять элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и титан. Они составляют основу минералов и горных пород, формирующих земную кору.

*Земная кора — верхняя твёрдая оболочка Земли, состоящая из различных горных пород.

455



Содержание наиболее важных породообразующих минералов в земной коре.



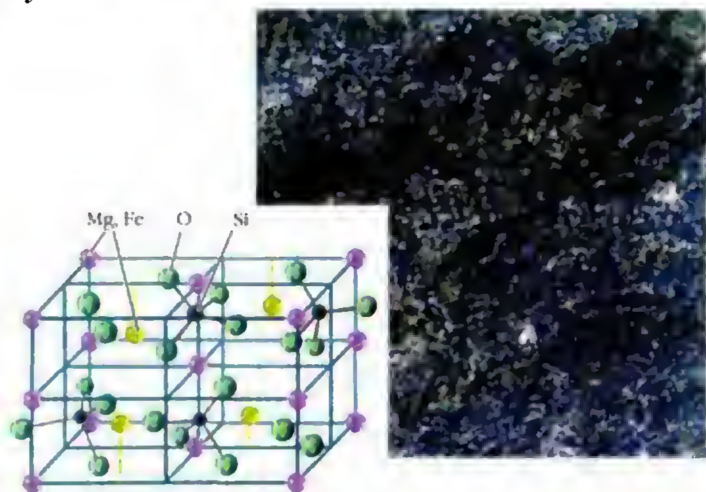
Тетраэдр [SiO_4].

остывать и кристаллизоваться. Так образуются магматические горные породы — основа земной коры.

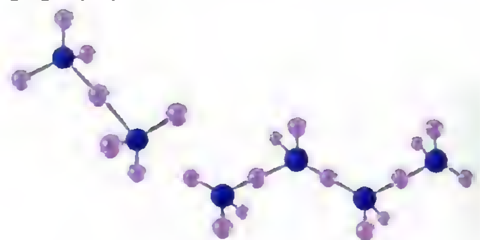
Самый многочисленный класс минералов составляют силикаты — соединения, в основе которых лежат кремний и кислород. Силикаты построены из кремнекислородных тетраэдров, где атом кремния образует четыре ковалентные связи с четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры [SiO_4] могут соединяться общими вершинами в бесконечные цепи, а также образовывать плоские слои и трёхмерные каркасы. Из сложных силикатов наиболее распространены слюды — они легко расщепляются на тончайшие прозрачные листочки.



Кусок слюды.



Оливин — простейший из силикатных минералов. Его кристаллическая решётка состоит из изолированных кремнекислородных тетраэдров, между которыми располагаются близкие по радиусу ионы Mg^{2+} и Fe^{2+}, причём соотношение Mg : Fe может быть каким угодно. Поэтому формулу оливина записывают так: $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ или $M_2[SiO_4]$, где M=Mg, Fe.



Строение ди-
и тетрасиликатов.

Тетраэдры $[SiO_4]$ могут также образовывать бесконечную цепочку, а часть кремния в них может замещаться алюминием. Тогда образуются алюмосиликаты. Обычно они содержат относительно крупные катионы с низким зарядом: Na^+, K^+, Ca^{2+}. Так, в структуре полевого шпата ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$ содержатся ионы K^+, занимающие пустоты в алюмосиликатом каркасе. Часть атомов алюминия в свою очередь может быть замещена атомами железа.
Силикатные и алюмосиликатные минералы рождались при застывании расплавленной магмы. В первую очередь выделялись самые тугоплавкие соединения — оливин, затем — пироксены и плагиоклаз, при ещё более низких температурах — слюды и ортоклаз и, наконец, кварц.
Эти минералы формировали магматические горные породы. Наиболее распространённые из них — граниты (состоят из полевых шпатов, кварца и слюд), габбро и базальты (плагиоклаз и пироксены). Поскольку плагиоклаз и пироксены кристаллизуются при более высоких температурах, образованные ими породы залегают глубже. А вот породы, состоящие из кварца и слюд, обычно рас-

положены близко к поверхности. Поэтому земную кору принято условно разделять на два слоя: нижний — базальтовый и верхний — гранитный.
Магматические горные породы подвергаются непрерывной «атаке» со стороны сил природы — дождя, ветра, перепадов температур и других факторов. Это приводит к образованию осадочных пород.
Под действием углекислого газа содержащиеся в силикатах катионы

ЧУДЕСНАЯ СОЛЬ ИОГАННА ГЛАУБЕРА
Знаменитый немецкий химик Иоганн Рудольф Глаубер рано потерял отца. Денег на обучение в университете Иоганн не имел, пришлось всё постигать самому. Он освоил зеркальное производство и в поисках работы исколесил множество государств и княжеств. Прибыв в 1625 г. в Вену, Глаубер слёг с сильным жаром; его болезнь тогда называли «венгерской лихорадкой» (возможно, это был сыпной тиф). Иоганну удалось поправиться, и он продолжил свои странствия. Однако тяжёлое заболевание не прошло бесследно, но именно благодаря ему Глаубер сделал своё первое значительное открытие. Вот как он сам описывает это:
«Несколько оправившись от болезни, я прибыл в Неаполис (латинизированное название Нейштадта, по-немецки — «нового города», расположенного в 25 км юго-восточнее Бонна. — *Прим. ред.).* Там у меня снова начались приступы. Болезнь настолько ослабила мой желудок, что он не мог переваривать никакой еды. Местные жители посоветовали мне пойти к источнику, находящемуся в часе ходьбы от города. Они сказали, что вода источника вернёт мне аппетит. Следуя их совету, я взял с собой большой кусок хлеба и отправился в путь, хотя мало верил в целебность воды. Придя к источнику, я намочил хлебный мякиш в воде и съел его — причём с большим удовольствием, хотя перед этим не мог смотреть без отвращения на самые изысканные лакомства. Взяв оставшуюся от хлеба корку, я зачерпнул ею волы из источника и выпил её. Это настолько возбудило мой аппетит, что в конце концов я съел и саму корку. Домой я возвратился значительно окрепшим».
От местных жителей Глаубер узнал, что в источнике якобы содержится селитра. Решив разобраться в составе замечательной воды, Глаубер посвятил исследованиям всю зиму, подружившись с местным аптекарем Айснером и используя его лабораторию. Анализ солей источника убедил его, что селитры там вовсе не было, зато присутствовала соль, которую он назвал на латыни sal mirabile — «чудесная соль». Она имела горько-солёный вкус, а при нагревании теряла массу. Исследователь-самоучка рекомендовал использовать это вещество в медицине, в том числе и как слабительное средство. Впоследствии установили, что оно имеет состав $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.
Был ли Глаубер первооткрывателем «чудесной соли»? Вначале он сам указывал, что это то же самое вещество, которое столетием раньше описал знаменитый немецкий врач и естествоиспытатель Парацельс, прославившийся внедрением в медицинскую практику различных химических соединений. «Теперь для меня совершенно очевидно, — писал Глаубер, — что источник содержал соль, которую Парацельс назвал sal enixum *{лат.* «соль возрождения». — *Прим. ред.),* а я — sal mirabile и которая выпадает в виде длинных кристаллов и не поддерживает огонь». (Глаубер различал соли прежде всего по форме их кристаллов.) Однако позднее в своём «Трактате о природе солей» он уже не отождествляет открытую им соль с описанной Парацельсом: «Моя соль не только обладает всеми лечебными свойствами соли Парацельса, которые он ей приписывал, но в десять раз более эффективна».
Впоследствии Глауберу пришлось ещё не раз встречаться с «чудесной солью». Изучая свойства различных кислот, он обнаружил, что серная кислота способна вытеснять соляную и азотную из их солей; так впервые были выделены в чистом виде соляная и азотная кислоты, а также многие их соли. Получение чистой соляной кислоты рассматривают как одно из важнейших достижений Глаубера. Действуя этой кислотой на металлы и их оксиды, он выделил хлориды меди, цинка, олова

и мышьяка. Концентрированную серную кислоту (Глаубер именовал её acidum oleum vitrioli — «кислое купоросное масло») он получал прокаливанием «зелёного витриола» (железного купороса), квасцов или «белого витриола» (цинкового купороса); отсюда другое её старинное название — купоросное масло. Для получения соляной кислоты
(spiritus salis— «соляной дух») Глаубер сильно нагревал каменную соль (хлорид натрия) с серной кислотой, из разбавленного водой остатка в реторте выпадали большие прозрачные кристаллы. Это была та самая «чудесная соль», которую Глаубер изучал в молодости. Так он разработал способ получения не только соляной кислоты, но и синтетического сульфата натрия, который благодарные потомки назвали глауберовой солью. Огромные количества этой соли (другое её название — мирабилит) образуются при испарении воды в ряде соляных озёр.

В настоящее время растворы сульфата натрия используются в качестве аккумулятора тепла в устройствах, сохраняющих солнечную энергию. Глаубер также обнаружил, что десятиводный сульфат натрия растворяется в воде с сильным охлаждением. Опустив в холодный раствор бутылку с вином, учёному удалось выморозить часть воды в напитке и таким образом повысить его крепость.

Глауберова соль и сейчас находит широкое применение. Она является одним из основных компонентов при изготовлении стекла, используется при переработке древесины (так называемая сульфатная варка), крашении тканей, получении различных химических соединений.



многих металлов переходят в раствор. Такой процесс называется *выщелачиванием* горных пород. Легче всего выщелачиваются ионы Na^+, труднее — K^+ и Ca^{2+}, ещё хуже — Fe^{2+} и Mg^{2+}.

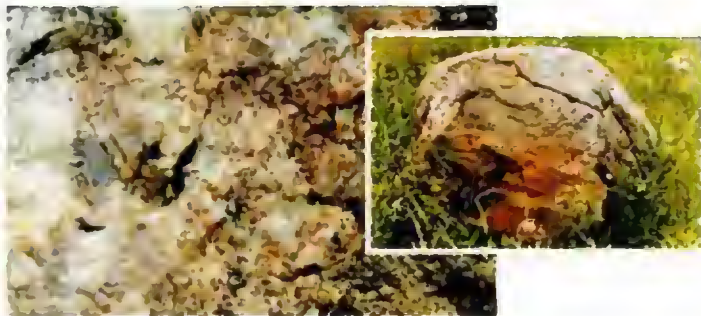
Даже кварц постепенно разрушается с образованием кремниевой кислоты.

В результате её обезвоживания на свет появляется минерал опал — аморфный (т. е. не имеющий упорядоченной кристаллической структуры) оксид кремния, всё ещё содержащий небольшое количество воды. Когда он теряет воду окончательно, рождается кремень — разновидность кварца, в которой кристаллы настолько мелкие, что их невозможно различить
даже под микроскопом. Чистый кремень — белый, однако примеси железа часто окрашивают его в красно-коричневый цвет. При обработке кремень довольно легко раскалывается на острые твёрдые пластинки. Древние люди использовали этот минерал для изготовления орудий труда.

Глины образуются в процессе выщелачивания магматических пород. Чистая глина, без примеси песка, не пропускает воду, т. е. является водоупором, так как состоит из мелких частиц, прочно соединённых друг с другом водородными связями.

Поверхность глинистых частиц может захватывать (адсорбировать) различные вещества — от ионов металлов до бензина. Загрязнённая вода, проходя через глины, суглинки и супеси (смесь глины с

песком в разных соотношениях), очищается. Поэтому вода из подземных источников, как правило, чище, чем из поверхностных. Однако количество загрязне-



Гранитный валун, принесённый ледником из Карелии в Псковскую область.
Он подвергается физическому выветриванию, о чём свидетельствует трещина.
В неё попадают пыль и частицы почвы, на которых задерживается влага, способствуя химическому выветриванию гранита. Слева — фрагмент камня крупным планом.
Чёрные вкрапления — биотит, белые — кварц, красно-коричневые — ортоклаз.



Лазурит (ляпис-лазурь) $Na_3Ca[AlSiO_4]_3S$ — это алюмосиликат изумительно красивого синего цвета. Часто в состав лазурита входят мельчайшие золотисто-жёлтые кристаллы пирита, которые блестят на его фоне, напоминая звёзды, мерцающие на лазурном небе. Некоторые изделия, найденные в гробницах шумеров, выполнены из этого прекрасного камня в сочетании с золотом. В Средневековье порошок лазурита использовался в качестве синего пигмента в иконописи. Синяя окраска связана с электронными переходами в анионах S_2 и S_3, содержащихся в этом веществе.



Щётка кварца.



Обрыв на реке Донгуз. Оренбургская область. Обрыв сложен аргиллитами — уплотнёнными и сцементированными глинами. Красную окраску им придают примеси соединений железа. Белые прослойки — песчаник (песок с небольшим количеством карбоната кальция). Обратите внимание на скудную растительность. Аргиллит очень плохо пропускает воду, поэтому растениям не хватает питательных веществ.

ний, которое может поглотить глина, не беспредельно.

Когда на глину попадает соль одновалентного металла (например, натрия), часть ионов H^+ замещается на ионы металла. Поверхность глинистых частиц приобретает заряд, и они начинают отталкиваться друг от друга. Глина становится водопроницаемой и, кроме того, подкисляется за счёт выделения свободных ионов H^+. Поэтому в городах, где хлоридом натрия посыпают зимой улицы, глинистые грунты становятся водопроницаемыми и агрессивными. Они перестают выдерживать тяжёлые здания, а трубы, уложенные в таких грунтах, активно корродируют.

Пески, глинистые минералы и кремни образуются без участия живых организмов. Однако существует целый ряд осадочных пород, сформировавшихся в результате жизнедеятельности организмов; их ещё называют *биогенными породами.* Это в первую очередь известняки (состоящие в основном из кальцита $CaCO_3$), доломиты $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, диатомовые земли (аморфный SiO_2) и апатиты $Ca_5(OH)(PO_4)_3$. Составляющие их вещества в прошлом слагали скелеты и панцири живых организмов. Когда организмы отмирали, эти соединения оседали на дно и формировали мощнейшие пласты.

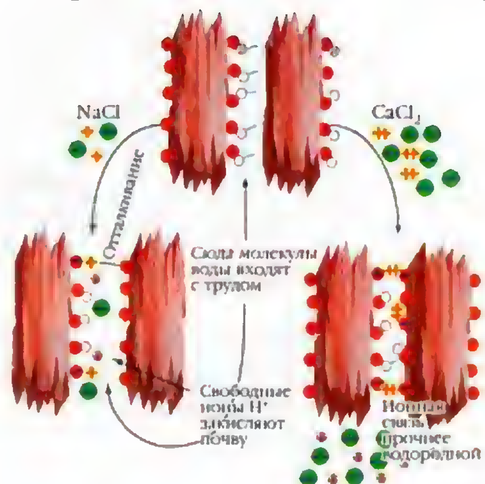
ЗЕМНАЯ КОЖА

Почва представляет собой тончайший плодородный слой земли. Его толщина редко превышает 1,5 м. Из почвы растения черпают питательные вещества, в неё попадают все наземные организмы, закончив свой жизненный путь.

Условно почву можно разделить на следующие компоненты: минеральные и органические вещества, почвенный раствор и воздух, заполняющий поры. Минеральная часть почвы, как правило, состоит из продуктов выветривания — глин, песка и т. д. Органическую часть составляют продукты разложения отмерших организмов, в первую очередь растений. И наконец,



Песок — осадочная порода, продукт физического выветривания. Песок, изображённый на этом снимке, представляет собой зёрна кварца SiO_2 (хотя бывают пески, состоящие и из других минералов). Соединения железа придают ему коричневый цвет.

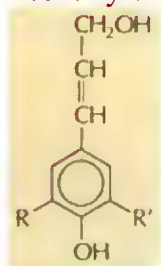


Глинистые частицы связаны между собой водородными связями (слой ОН-групп со слоем атомов кислорода). Обработка глины раствором соли натрия приводит к ослаблению водородных связей. Если же использовать раствор соли кальция, то частицы, которые обращены друг к другу ОН-группами, слипнутся.

почвенный раствор — это вода с растворёнными в ней солями и другими веществами, содержащаяся в порах между минеральными и органическими частицами почвы.

ЛИГНИН

При гниении растений в почву переходят составные части древесины — целлюлоза и лигнин. Многочисленные бактерии и некоторые грибы разлагают полимерные молекулы целлюлозы до более коротких олигосахаридов, которые усваиваются растениями. Если бы не «старания» растительных и микроорганизмов, все леса были бы завалены отмершими, но не разложившимися стволами деревьев. Лигнин — это разветвлённый полимер, содержащий ароматические звенья. Частично он усваивается бактериями, частично — превращается в гуминовые кислоты. Гуминовые кислоты возникают в процессе гумификации — неполного разложения органических остатков. Дальнейшее окисление этих веществ до CO_2 и H_2O в природе затруднено из-за отсутствия специфических ферментов, поэтому они накапливаются в почве.



МЕЛ. МРАМОР. ИЗВЕСТНЯК

Мел, мрамор и известняк с химической точки зрения одно и то же вещество — карбонат кальция, а точнее, одна из его кристаллических модификаций — кальцит.

Мел — это мягкая горная порода, которую легко истереть в порошок. Мел используется в качестве белого пигмента в лакокрасочной и резиновой промышленности, в производстве портландцемента, как пишущий материал.

Известняк обладает большей твёрдостью: издавна его использовали как материал для каменных сооружений. Большинство храмов великокняжеской Москвы было построено из мячковского известняка, который добывали у села Мячково на Москве-реке и на специальных судах доставляли к месту постройки. Недаром Москву в старину называли белокаменной. В настоящее время известняк служит ценным материалом при производстве цемента, в металлургии в качестве флюса (флюсом в металлургии называют вещества, вводимые в шихту для связывания примесей, например P_2O_5, SiO_2, в легкоплавкие шлаки,) и в химической промышленности при производстве соды, хлорной извести, карбида кальция.

Мел и известняк — это осадочные горные породы, образовавшиеся из остатков панцирей живых организмов (в первую очередь древних простейших — радиолярий и фораминифер).



Успенский собор на Городке. Звенигород. Около 1399 г.



Белокаменная резьба Успенского собора на Городке.

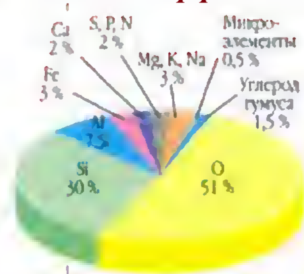
Мрамор — метаморфическая горная порода, образующаяся при перекристаллизации под давлением осадочных карбонатных пород — главным образом известняков. Он также состоит из кальцита (карбоната кальция), однако, в отличие от мела и известняка, это крупнокристаллический материал: на сколе

куска мрамора хорошо заметна его зернистая структура. По сравнению с мелом и известняком мрамор твёрд: недаром древние строили из него храмы. Благодаря различным примесям мрамор часто бывает окрашен, мрамор некоторых месторождений имеет красивую структуру, в которой чередуются слои разной окраски. В древности особенно ценились белоснежный *каррарский* мрамор, розовый *паросский,* жёлтый *сиенский.* Главный храм афинского акрополя — знаменитый Парфенон построен из блоков *пентелийского* мрамора, который добывали в местечке Пентеликон к северо-

востоку от Афин. Пентелийский мрамор имеет едва заметный золотистый оттенок, который усиливается, когда смотришь на Парфенон вечером, на закате солнца. В Италии распространённым сортом мрамора является *чипполино* — так называют белый мрамор с мелкими жёлтыми или зелёными прожилками. А вот знаменитый красный *веронский* мрамор (rosso di Verona) — на самом деле известняк коричнево-красного цвета, в котором часто встречаются окаменелости.



Колонны Парфенона. Афины. Середина V в. до н. э.



Среднее содержание различных химических элементов в почве.

Минеральные компоненты почвы определяют её структуру. Так, песчаные почвы — рыхлые, глинистые — влагонепроницаемые.

Органическая часть почвы состоит главным образом из гуминовых кислот (от *лат.* humus — «земля»). Это, пожалуй, наиболее сложные вещества из всех, что встречаются в природе. Их молекулы — беспорядочная комбинация различных органических фрагментов, поэтому строгой молекулярной формулы они не имеют.

Больше всего гуминовых кислот содержится в торфе и чернозёме. Именно они придают почве чёрный или коричневый цвет. Однако, несмотря на эту «вездесущность», их биологическая роль до конца не выяснена. Учёные даже не пришли к единому мнению, усваиваются ли они растениями или нет, и если да — то в каком виде.

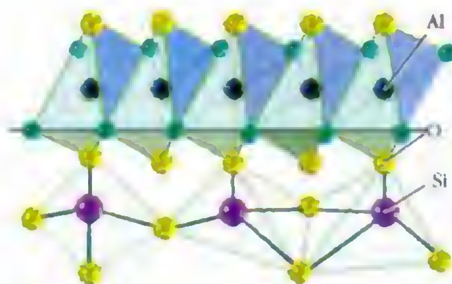
Гуминовые кислоты почвы аккумулируют питательные вещества, снабжая ими растения, а также способст-

вуют слипанию глинистых частиц, увеличивая размер почвенных пор. Поэтому содержащие их чернозёмы высокоплодородны.

КАОЛИН

Каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ — основной глинистый минерал. Его кристаллическая решётка состоит из отдельных слоёв, связанных между собой водородными связями. Смешанный с водой каолинит становится пластичным-, в пространство между слоями проникает вода, и слои начинают скользить друг по другу.

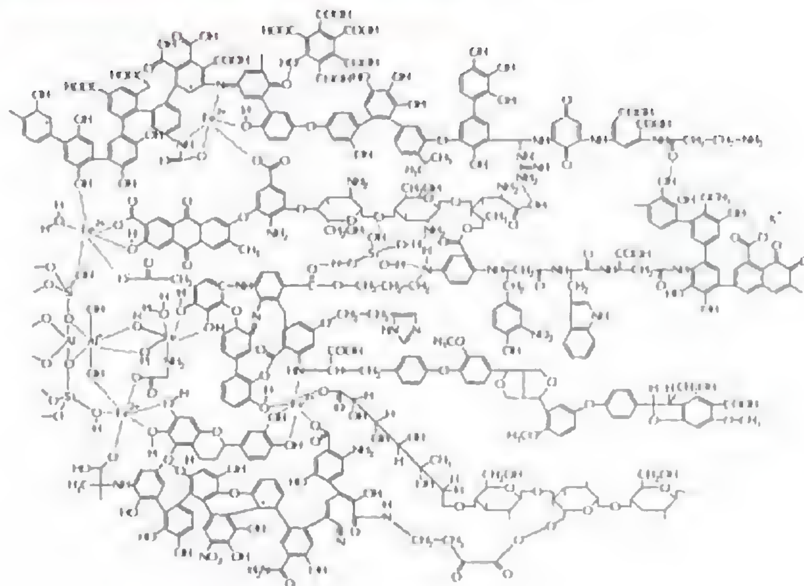
Белую глину, или каолин (горную породу, образованную каолинитом), используют как сырьё для изготовления фарфора и фаянса. Мощные пласты каолина располагаются в Подмосковье. Село Гжель, где эта глина выходит на поверхность, издавна славилось своими керамическими изделиями (гжельская керамика).



Каждый слой в структуре каолинита образован кремнекислородными тетраэдрами, которые соединены с ионами алюминия, расположенными в октаэдрическом окружении из атомов кислорода.



Каолинит.



Фрагмент структуры одной из гуминовых кислот.

БАЗАЛЬТ

Базальт состоит из тугоплавких минералов, которые раньше других кристаллизуются при застывании. Поэтому базальт, как правило, залегает на большой глубине, хотя иногда при разрушении верхних слоёв земной коры оказывается на поверхности.

Обычно базальт чёрного или тёмно-коричневого цвета. Механически он весьма однороден, а химически — очень стоек. Хотя составляющие

АЛЕКСАНДРИТ

Александрит — одна из разновидностей минерала хризоберилла $BeAl_2O_4$. Многие века этому камню приписывали магические свойства: в Изборнике Святослава (1073 г.) его советуют носить на теле, чтобы уберечься от порчи и проказы.

Александрит является настоящим хамелеоном из-за своих необычных оптических свойств: в зависимости от освещения его окраска изменяется от изумрудно-зелёной (при дневном свете) до

фиолетово-красной (при свете электрической лампы). Цвет камня обусловлен примесями, в первую очередь ионов хрома Cr^{3+}. Крупные кристаллы александрита редко встречаются в природе: кристалл размером 6x3 см уже считается выдающейся находкой.



461

РАЗНОВИДНОСТИ КВАРЦА

Кристалл кварца SiO_2 построен из кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$, которые расположены по спирали вокруг центральной оси (поэтому различают левовращающие и правовращающие кристаллы — т. е. кристаллы, которые вращают плоскость поляризации света на определённый угол влево и вправо). Кварц встречается в природе не только в виде кварцевого песка, но и в виде красивых камней (найдены
кристаллы кварца весом более тонны), многие из которых издревле использовались человеком.

Горный хрусталь — это кристаллы бесцветного прозрачного кварца, похожие на бриллианты. Согласно древнему поверью, горный хрусталь образуется под действием сильного холода. Недаром это слово происходит от греческого «кристаллос» — «лёд».

Иногда в кварцитовой породе удаётся найти камень гораздо более лёгкий, чем его собратья. Если аккурат-
но распилить его на части, внутри обнаружится полость, поверхность которой покрыта сросшимися друг с другом необычайно красивыми фиолетовыми кристаллами — аметистами.

Окраска этих камней связана с частичным замещением ионов Si^{4+} в кристаллической решётке кварца на ионы Fe^{3+} (избыточный заряд компенсируется ионами щелочных металлов или водорода). К сожалению, под действием солнечного света окраска аметистов становится более бледной.

ДРАГОЦЕННЫЙ БЕРИЛЛ

Благородный берилл $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ принадлежит к числу популярных драгоценных камней. Чистый, не содержащий примесей берилл бесцветный, однако такие камни встречаются в природе крайне редко и не используются в ювелирном деле. Наиболее распространены окрашенные бериллы. Их окраска обусловлена тем, что часть атомов бериллия и алюминия в кристаллической решётке минерала замешена ионами переходных металлов. В зависимости от цвета различают несколько типов бериллов, имеющих особые тривиальные названия.

Изумруд (смарагд) — это ярко-зелёный берилл. Эту окраску ему придают ионы хрома (Cr^{3+}), которые частично замешают ионы алюминия (Al^{3+}) в кристаллической решётке минерала. Чем больше в изумруде ионов хрома, тем глубже, интенсивнее становится окраска. Обычно изумруды ювелирного качества представляют собой мелкие кристаллы. Однако бывают и исключения. Самый крупный в мире изумруд, найденный в ЮАР на руднике Сомерсет, имел размер 14x35 см и массу 24 000 карат

(4,8 кг). Увы, люди не пощадили это чудо, созданное природой: торговцы распилили камень на несколько частей.

Аквамарином называют берилл небесно-голубого, зеленовато-голубого или синего цвета (цвета морской воды: aqua marina — «морская вода»). Считается, что окраска этого камня связана с частичным замещением ионов бериллия и алюминия ионами железа (иона Fe^{2+} вместо Be^{2+} и иона Fe^{3+} вместо Al^{3+}). Гораздо реже в природе находят бериллы розового и даже красного цвета (воробьевиты, их окраска связана с ионами марганца), а также оранжевые, жёлтые и лимонно-жёлтые (гелиодоры, жёлтый цвет им придают ионы железа).



Базальт.

базальт минералы (силикаты и алюмосиликаты) считаются тугоплавкими по сравнению с другими, температура плавления этой породы около 1250 °С — меньше, чем у железа. Поэтому базальт используют как сырьё для каменного литья. Из литого базальта изготовляют химически стойкие ёмкости. Из него же делают минеральную вату — очень хороший теплоизолятор. Пятисантиметровая панель из такой ваты по тепло- и звукоизолирующим свойствам равноценна кирпичной стене метровой толщины.

ПУТЕШЕСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. ГЕОХИМИЯ

Вещество на Земле не стоит на месте — оно постоянно перемещается. Масштабы потоков поражают своей грандиозностью. Так, за одну минуту с поверхности океана испаряется 40 млн. тонн воды! Чтобы перевезти такую массу, не хватит всех цистерн, которые курсируют по железным доро-

гам России. Потоки расплавленной магмы в земных недрах вызывают извержения вулканов, землетрясения и даже движение целых континентов. Потоки воды захватывают множество веществ, перемещая их на огромные расстояния. Одна только река Волга каждый год выносит в Каспийское море около 50 тыс. тонн растворённых солей, а это не менее десяти железнодорожных составов.

Из-за различий в свойствах веществ они перемещаются по планете с разными скоростями, иными словами, отличаются по своей миграционной способности. А из-за неоднородности Земли миграционная способность одного и того же элемента неодинакова для разных областей. В некоторых случаях это приводит к концентрированию отдельных элементов. Например, в ртутных рудах содержание ртути иногда превышает кларк в 100 тыс. раз!

Итак, чтобы предсказать миграционную способность элемента, нужно знать химические свойства его соединений и свойства среды, в которой он мигрирует.

Наиболее подвижная среда — атмосфера: полное перемешивание в ней



Извержение вулкана Карымский. Камчатка. 1996 г.



Вода, вытекающая из трещин в известняке.
Река Белая. Башкирия.

происходит за один-два месяца. Однако по этой «скоростной магистрали» могут перемещаться только те элементы, которые образуют летучие соединения. Ряд элементов, например углерод, передвигаются по несколько менее «скоростной» биосфере, т. е. последовательно переходят от одних живых организмов к другим. А остальным приходится довольствоваться ещё менее «быстрой» гидросферой. У этой «магистрали» есть одна существенная особенность: она ведёт только в одну сторону — в океан. Поэтому элементы, неспособные перемещаться через атмосферу (в частности, фосфор), накапливаются в океане до тех пор, пока в результате геологических процессов не заработает самая «тихоходная магистраль» — литосфера. В самой же литосфере миграция практически невозможна, поэтому для путешествия элементы должны изменять форму своего существования.

КАК ДВИЖУТСЯ ВЕЩЕСТВА

Элементы присутствуют в окружающей среде не сами по себе, а в виде соединений, которые ещё называют химическими формами. Некоторые

Род проходит, и род приходит, а земля пребывает вовеки. Восходит солнце, и заходит солнце, и спешит к месту своему, где оно восходит. Идет ветер к югу, и переходит к северу, кружится, кружится на ходу своем, и возвращается ветер на круги свои. Все реки текут в море, но море не переполняется: к тому месту, откуда реки текут, они возвращаются, чтобы опять течь.

Книга Екклесиаста. 1.4—7.



Устье реки, где речная вода смешивается с морской, в результате чего многие элементы переходят в другие формы, — мощный геохимический барьер. Река Колвица. Мурманская область.

элементы способны образовывать ограниченное число форм, у других их набор весьма разнообразен. Например, натрий встречается всего в четырёх формах: ион Na^+ в водных средах; Na^+ в составе растворимых солей; Na^+, адсорбированный на поверхностях твёрдых частиц; натрий в составе силикатных пород. Из этих форм первая может присутствовать только в гидросфере и потому очень подвижна, а остальные должны предварительно перейти в гидросферу, т. е. раствориться в воде. Для иона натрия в составе растворимых солей это очень легко, для адсорбированного —- несколько сложнее, а натрий в составе силикатных пород растворяется с большим трудом. Поэтому последняя форма наименее подвижна.

Несколько богаче формы меди. В дополнение к свободному иону Cu^{2+} (в водных средах), адсорбированному иону и меди в составе силикатов в горных породах содержатся ион $CuOH^+$, а также оксид CuO и сульфид CuS. Из всего этого набора наименее подвижен сульфид меди, так как он хуже всего растворим в воде.

Ещё разнообразнее формы железа, которое в окружающей среде встречается как в двух-, так и в трёхвалентном состоянии. Практически не поддаются учёту формы углерода.

Элементы, близкие по химическим свойствам (например, К и Rb, Са и Sr, Al и Cr), образуют сходные формы,

поэтому такие элементы мигрируют вместе. Так, примеси стронция в известняке $CaCO_3$ во много тысяч раз превышают его содержание в глине $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, а хрома, наоборот, гораздо больше именно в глине.

Когда элемент, путешествуя по неоднородной среде, попадает в другое химическое окружение, он может сменить химическую форму. Если новая форма окажется малоподвижной, то путешествие элемента на этом прекращается. Так происходит, например, в устьях рек, где пресная речная вода смешивается с морской. Попадая в морскую воду с повышенной концентрацией гидрокарбонатов, многие ионы тяжёлых металлов превращаются в гидроксиды. Гидроксиды сорбируются на взвешенных частицах, которые из-за замедления течения оседают на дно. В среде с высокой солёностью в осадок выпадают также растворённые в воде органические вещества. Таким образом в районе устья происходит накопление того или иного элемента, а со временем образуется месторождение.

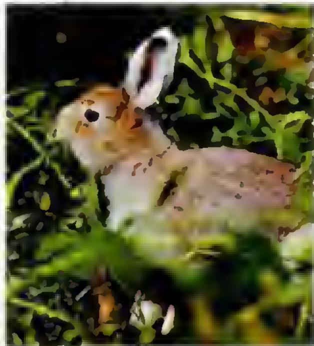
БИОСФЕРА —
ДОРОГА ДЛЯ ИЗБРАННЫХ

Биосфера состоит из живых организмов. Те организмы, которые проживают в одной местности, связаны между собой многочисленными связями и формируют устойчивые сообщества —

биоценозы. Вместе с территорией обитания биоценозы образуют экосистемы. Именно по экосистемам и путешествуют элементы и вещества.

Живым организмам нужны энергия и строительный материал. Кроме того, и организмы, и экосистемы вынуждены поддерживать внутренние условия постоянными, даже если внешние сильно меняются, т. е. поддерживать *гомеостаз.*

Например, где бы ни жил человек и какую бы пищу он ни ел, концентрация хлорида натрия в его крови будет постоянной. В организме человека всегда находится около 4—5 г железа, независимо от того, вегетари-



*Гомеостаз (от *греч.* «гомойос» — «подобный», «одинаковый» и «стазис» — «неподвижность», «состояние») — постоянство внутренних условий при изменении внешних. Способность поддерживать гомеостаз — фундаментальное свойство всего живого.

анец он или питается исключительно мясной пищей.

В организмах и экосистемах есть специальные механизмы, которые позволяют им получать из окружающей среды нужные элементы и препятствуют поглощению вредных либо выводят вредные элементы, если уж они в организм попали. Так, все растения накапливают в первую очередь азот, фосфор и калий, теплокровные животные — железо и хлор, водоросли — медь. А такие элементы, как алюминий, титан, хром, организмами практически не поглощаются.

КРУГОВОРОТЫ

Обычно в путешествиях элементов нет «конечных остановок». Как правило, завершение одного маршрута оказывается началом другого. В результате элементы и вещества постоянно движутся по сложной сети потоков, многократно «проезжая» одни и те же «пункты». Такие перемещения называются круговоротами. Именно круговороты способствуют постоянному поддержанию гомеостаза как во всепланетных, так и в локальных масштабах. Во-первых, они не дают планете «утонуть» в отходах жизнедеятельности, поскольку эти отходы немедленно становятся пищей для других организмов. Так, мочевина, выделяемая животными, очень быстро усваивается растениями; выдыхаемый углекислый газ расходуется в процессе фотосинтеза. Во-вторых, круговороты не позволяют жизненно важным элементам выйти из биосферы или отдельной экосистемы. Например, ветры постоянно переносят с океанов на сушу хлориды, которые нужны всем живым организмам. Если бы не этот перенос, все хлориды давно бы оказались в океане.

Круговорот углерода. Больше всего углерода сконцентрировано в карбонатных горных породах — известняке $CaCO_3$ и доломите $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Однако содержащийся в них углерод практически выводится из круговорота, как, впрочем, и углерод органических веществ, погребённых в толще осадочных пород (некоторая его часть сосредоточена в горючих ископаемых).

Основное связующее звено в круговороте этого элемента — атмосфера, поскольку углерод в ней содержится в наиболее подвижной форме — в виде углекислого газа. Из атмосферы углерод, необходимый для построения организмов, извлекают растения, в итоге, он переходит к поедающим их животным. При дыхании и гниении органическое вещество вновь превращается в углекислый газ,

который возвращается в атмосферу. Поскольку CO_2 растворим в воде, атмосфера может обмениваться углеродом с океаном. По запасам углерода океан значительно превосходит воздушную оболочку. Однако углерод океана не превращается в биомассу из-за нехватки там других жизненно важных элементов — азота и фосфора. Тем не менее океан поддерживает

«БОЧКА ЛИБИХА»

Организмам для жизни нужны вещества и элементы в определённых соотношениях. Например, когда растёт картофель, ему требуются азот, фосфор и калий в соотношении 9:4:16. Именно в таких пропорциях (с некоторыми вариациями) он и будет поглощать элементы из почвы. Если, допустим, соотношение доступных азота, фосфора и калия в почве 20 : 4 :20, то лишние азот и калий останутся в земле, а картофель вырастет ровно настолько, насколько ему хватит фосфора. И даже если залить поле азотными удобрениями, урожай не поднимется. Чтобы урожай увеличился, а азот и калий поглотились, нужно внести фосфорные удобрения, т. е. тот элемент, который находится в относительном недостатке.

На такую зависимость роста урожая от количества удобрений впервые обратил внимание немецкий химик Юстус Либих. В 1840 г. он сформулировал следующий принцип: «Рост организма ограничивается тем ресурсом, который находится в относительном недостатке (лимитирующим ресурсом)». Этот принцип получил название закона Либиха, или «бочки Либиха» (по аналогии с бочкой, уровень воды в которой не может быть выше, чем высота самой низкой рейки). Закон Либиха помогает рассчитать оптимальное количество удобрений, которые нужно вносить под ту или иную сельскохозяйственную культуру. Этот же принцип позволяет предсказать, что с увеличением стока соединений азота и фосфора в океаны (где эти соединения являются лимитирующим ресурсом) возрастёт и поглощение углекислого газа океанскими организмами.



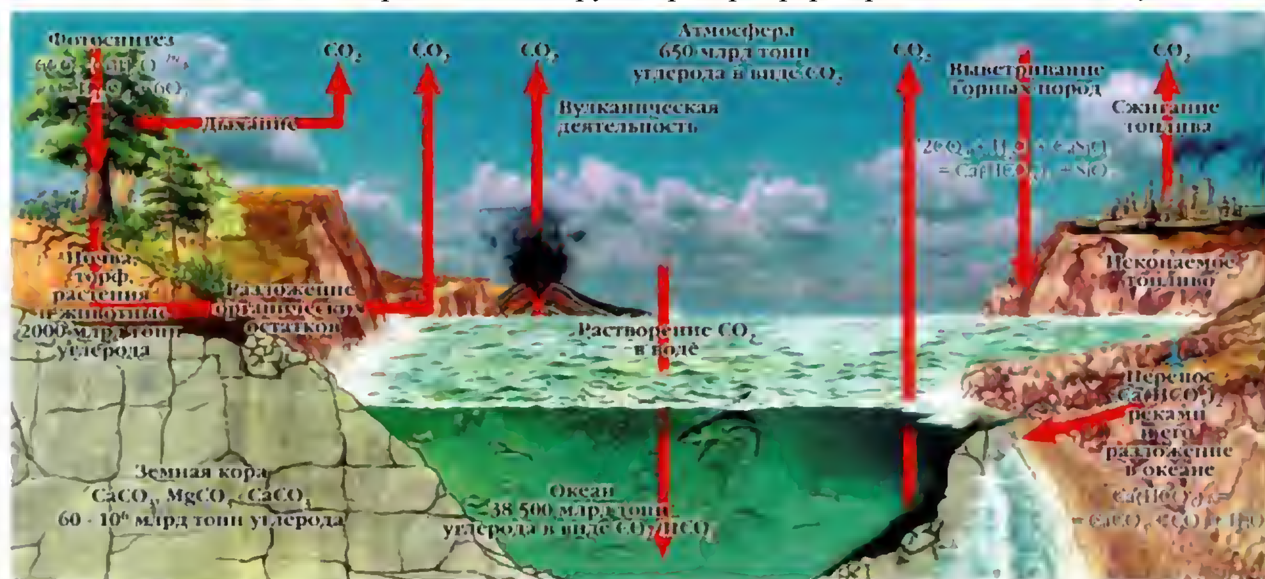
концентрацию углекислого газа в атмосфере более или менее постоянной, забирая CO_2, если его становится больше, и отдавая — если его количество уменьшается.

С началом промышленной революции человек нарушил устойчивую ранее концентрацию CO_2 в атмосфере. Он увеличил входящие потоки, добывая из-под земли углерод, захороненный там миллионы лет назад в виде угля и нефти, а также ускорил разрушение гумуса. И при этом уменьшил исходящие потоки, вырубая леса. Содержание углекислого газа в воздухе постепенно возрастает, что приводит к потеплению климата на Земле.

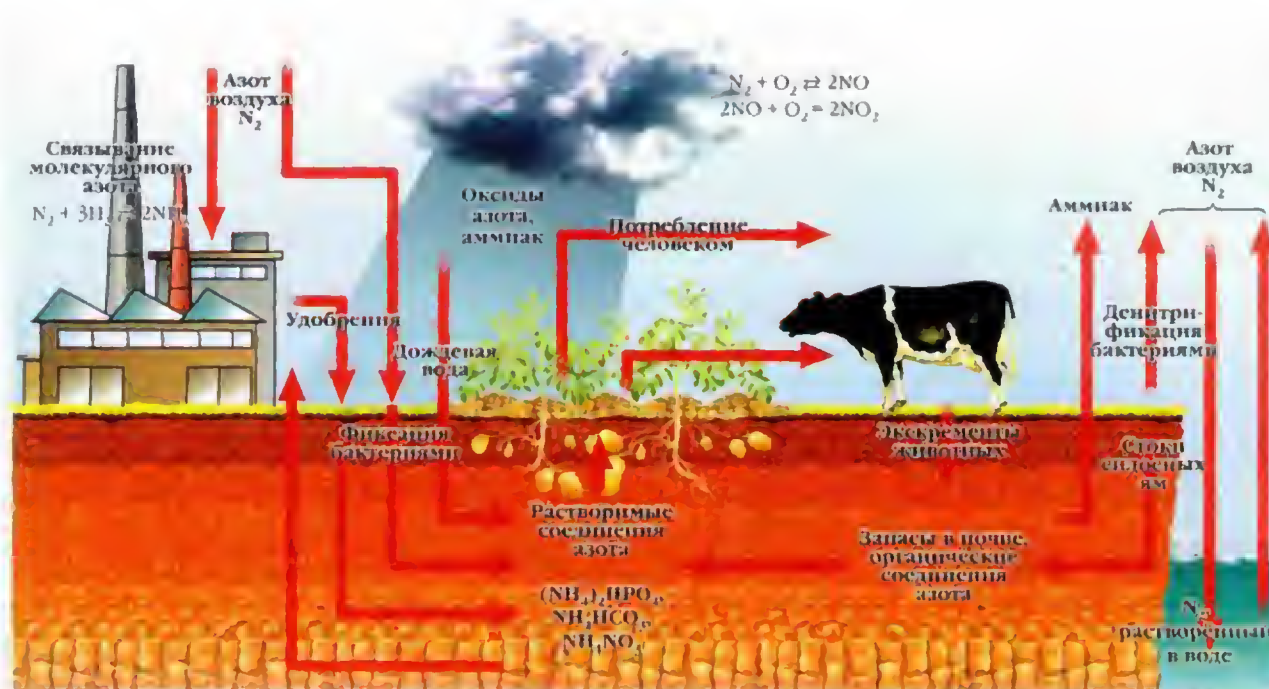
Круговорот азота. Основное хранилище азота — атмосфера, где он существует в виде простого вещества N_2, которое химически инертно. Лишь во время гроз или в результате деятельности нитрифицирующих бактерий свободный азот превращается в связанный. В связанной форме (NH^+_4) он попадает в почву или океан, где его немедленно поглощают растения. Когда они отмирают, азот возвращается в почву или океан, после чего снова довольно быстро поглощается растениями. Так он и «крутится» в локальных круговоротах (растение — почва или океан — растение), пока не попадёт

«на зуб» денитрифицирующим бактериям, превращающим его опять в N_2. До начала XX в. нехватка связанного азота сдерживала рост растений, а значит, и урожайность сельскохозяйственных культур. Однако в 1913 г. была запущена первая промышленная установка, связывавшая атмосферный азот в аммиак, который либо непосредственно вносят на поля в виде раствора, либо превращают в нитратные удобрения. Человечество навсегда избавилось от призрака азотного голодания, и теперь рост биомассы растений ограничивается только нехваткой фосфора. Кроме того, большие количества связанного азота образуются при работе двигателей внутреннего сгорания, а также на полях, засеянных бобовыми культурами. В итоге биосфера получает избыток связанного азота. Из-за этого растения изменяются: у них сильно развиваются вегетативные органы — стебли, листья и т. п.

Круговорот фосфора. Видимо, от возможного фосфорного голодания избавиться будет гораздо сложнее, чем от азотного. Этого элемента в земной коре достаточно много, однако он крайне рассеян и малоподвижен. Самое неприятное, что круговорот фосфора практически незамкнут — если



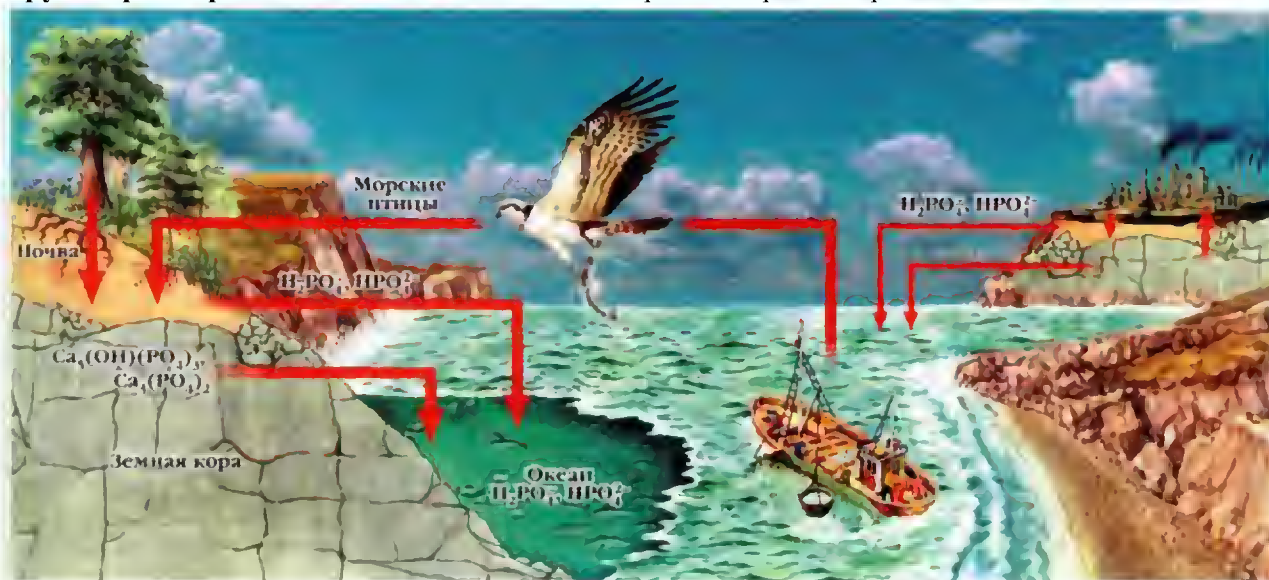
Круговорот углерода.



Круговорот азота.

азот из биосферы выводится в атмосферу, откуда его можно извлечь, то фосфор из биосферы, пройдя, как и азот, множество локальных круговоротов, оседает на дно океанов. Это связано с тем, что в природе он существует только в форме фосфатов, и устойчивых летучих соединений у него нет. Вновь попасть на поверхность суши этот фосфор может только в результате геологических процессов, но до этого пройдут многие миллионы лет.

Круговорот серы. Этот элемент отличается огромным разнообразием



Круговорот фосфора.

БЕЗ МОЛНИЙ НЕ БЫЛО БЫ ЖИЗНИ?

Ежесекундно на Земле вспыхивает в среднем 100 молний. И хотя каждая вспышка длится всего доли секунды, их общая электрическая мощность достигает 4 млрд. киловатт. Резкое повышение температуры в канале молнии — до 20 000 °С — приводит к разрушению молекул азота и кислорода

с образованием оксида азота NO. Последний затем окисляется атмосферным кислородом в диоксид: $2NO+O_2=2NO_2$, который в свою очередь, реагируя при избытке кислорода с атмосферной влагой, превращается в азотную кислоту: $4NO_2+2H_2O+O_2=4HNO_3$. В результате этих процессов ежедневно образуется примерно 2 млн. тонн HNO_3 (или более 700 млн. тонн в год), и в виде слабого раствора выпадает на землю с дождями. Это количество «небесной» азотной кислоты интересно сравнить с её промышленным производством, к слову, одним из самых крупнотоннажных. Оказывается, здесь человек далеко отстаёт от природы: мировое производство азотной кислоты составляет около 30 млн. тонн в год.

Благодаря расщеплению молекул азота молниями на каждый гектар земной поверхности, включая горы и пустыни, моря и океаны, ежегодно выпадает около 15 кг азотной кислоты. В почве, а частично и в атмосфере, она переходит в соли — нитраты, которые являются прекрасными азотными удобрениями и необходимы для роста растений.

Конечно, не одни только молнии «трудятся» над переработкой атмосферного азота в удобрения. Более того, они — даже не главный поставщик «связанного азота». Основную работу по так называемой фиксации азота — переводу его из воздуха в почву — осуществляют разнообразные бактерии. Например, находящиеся в почве азотобактерии усваивают за год из воздуха до 50 кг азота на 1 га. Наиболее важные азотфиксирующие бактерии «сожительствуют» с растениями, в основном с бобовыми — клевером,

горохом, фасолью, люцерной и др. Они «поселяются» на корнях — в особых клубеньках; часто их так и называют— «клубеньковые бактерии». Эти труженики связывают в среднем ещё 150 кг азота на 1 га, а в особо благоприятных условиях — до 500 кг!

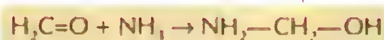
Кроме того, земледельцы вносят немалое количество азотных удобрений — от десятков до сотен килограммов на 1 га пашни ежегодно. Так что же, «грозовой азот» не так уж и важен? Отнюдь. Азотные удобрения стали широко использовать только в XIX в. К тому же никто из сельхозработников никогда, конечно, не «подкармливал» огромные лесные массивы, степи, саванны и другие участки Земли, покрытые растительностью, — это делала «небесная канцелярия». Наконец, молнии начали сверкать в атмосфере миллиарды лет назад, задолго до появления азотфиксирующих бактерий. Вот и получается, что грозы сыграли немаловажную роль в «связывании» атмосферного азота. По подсчётам учёных, только за последние два тысячелетия молнии перевели в удобрения 2 трлн. тонн азота — примерно 0,1 % всего его количества в воздухе.

Но главная роль этих грозовых явлений природы для жизни на Земле, вероятно, заключалась всё же в другом. В 1945—1958 гг. в Чикагском университете работал знаменитый физикохимик, лауреат Нобелевской премии (за открытие тяжёлого водорода — дейтерия) Гарольд Клейтон Юри (1893—1981). Он интересовался проблемами химической эволюции на Земле и происхождением жизни. Вместе со студентом Стэнли Миллером учёный поставил в лаборатории необычный эксперимент: через смесь метана, аммиака, водорода и водяных паров пропускали мини-молнии, проще говоря, электрические разряды. Смесь эту Юри рассматривал как модель ранней земной атмосферы, которую пронизывали молнии многочисленных гроз. Уже в первых опытах Миллер наблюдал образование в колбе аминокислот — основных компонентов любых белков, что доказывало возможность их синтеза в первичной атмосфере.

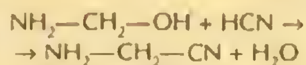
Суть явления можно объяснить так. Под действием электрических разрядов в газовой смеси образуется циановодород (синильная кислота) HCN. Энергия молний на Земле в древности составляла за год $1{,}1 \cdot 10^{18}$ Дж, что было достаточно для возникновения в атмосфере около миллиона тонн HCN ежегодно. Это вещество вымывалось дождями в океан. Несмотря на простой состав, молекула HCN уникальна: она находится на границе органической и неорганической природы и вступает в самые разнообразные химические реакции, в том числе с образованием биомолекул. В этом отношении с циановодородом не может соперничать ни одно из известных ныне соединений.

Помимо циановодорода под действием электрических разрядов в исходной газовой смеси появляются и другие соединения, например формальдегид НСНО. Происходящие между ними химические процессы были изучены задолго до опытов Юри — Миллера. Ещё в 1850 г. немецкий

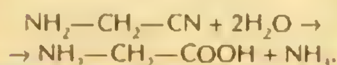
химик Адольф Фридрих Людвиг Штреккер (1822— 1871) наблюдал образование α-аминокислот из альдегидов или кетонов под действием аммиака и синильной кислоты. Например, из простейшего альдегида — формальдегида в присутствии аммиака, циановодорода и воды получается простейшая аминокислота — глицин:



$$H_2C{=}O + NH_3 \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}OH$$



$$NH_2{-}CH_2{-}OH + HCN \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}CN + H_2O$$

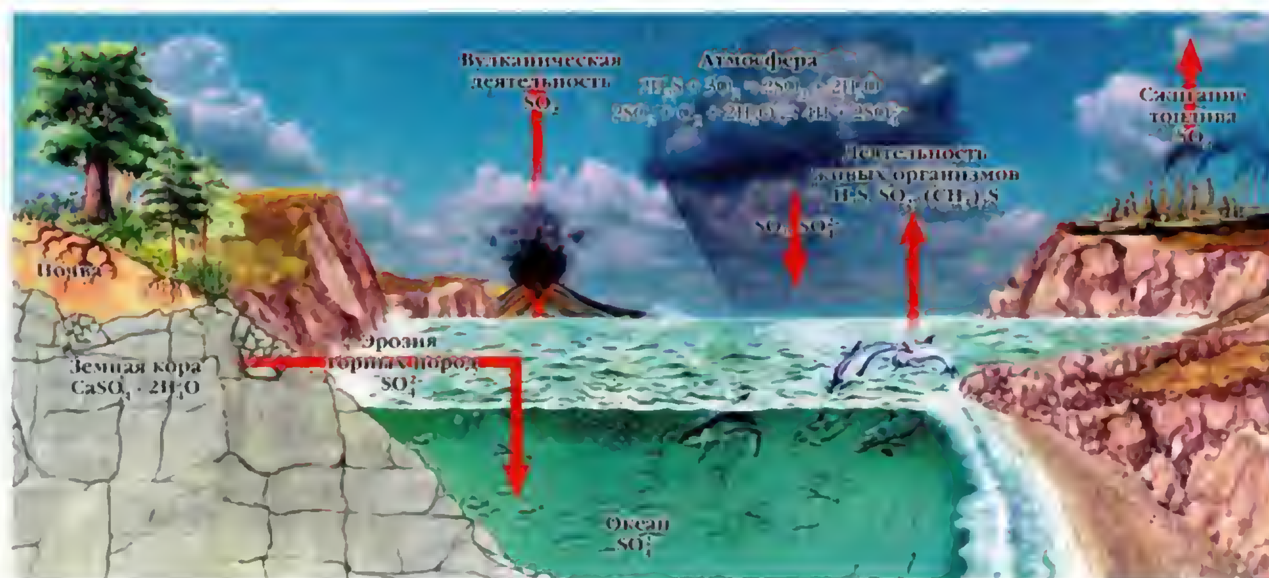


$$NH_2{-}CH_2{-}CN + 2H_2O \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}COOH + NH_3.$$

Реакция Штреккера имеет не только теоретическое значение: она широко используется для лабораторного и промышленного синтеза α-аминокислот.

Так что без преувеличения можно сказать, что вклад молний в развитие жизни на Земле огромен. Кто знает — может быть, без них жизнь на нашей планете вообще не возникла бы, либо её разнообразие было бы куда беднее...

468



Круговорот серы.

неорганических форм, легко переходящих одна в другую. В водных средах наиболее устойчивы сульфаты, в воздухе — SO_2. В живых организмах сера в виде SH- и S—S-групп входит в состав аминокислот (цистина, цистеина, метионина), белков, некоторых гормонов (инсулина) и витаминов (B_1). Когда организмы отмирают и разлагаются, содержащаяся в них сера превращается в сероводород H_2S или другие летучие соединения серы в низших степенях окисления (например, $(CH_3)_2S$). На воздухе, особенно на свету, эти вещества быстро окисляются до SO_2. Большие количества SO_2 выбрасываются в атмосферу и при извержении вулканов. Однако и это соединение в атмосфере долго не живёт, растворяясь в воде, а также окисляясь в присутствии влаги до серной кислоты.

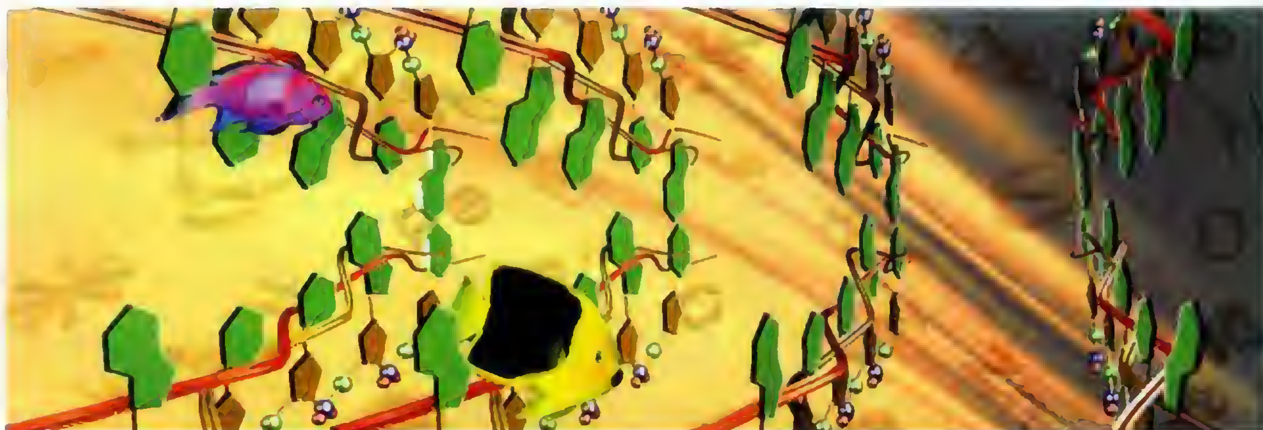
Серная кислота взаимодействует с аммиаком или выпадает на почву и нейтрализуется основаниями. Сульфаты либо усваиваются некоторыми организмами, либо стекают в океан.

Круговороты хлора и натрия

очень схожи. Так же как и фосфор, эти элементы не образуют химически малоактивных летучих соединений. Однако соединения хлора и натрия растворимы в воде, поэтому, попав в океан, они не оседают на дно, а равномерно распределяются по всей его толще. С поверхности океана ветер

переносит их в виде пыли или капелек раствора на сушу. Включившись в экосистемы, и хлор, и натрий участвуют в локальных круговоротах и в конечном итоге опять стекают в океан.

Круговорот калия несколько отличается от круговорота натрия. Во-первых, калий медленнее выщелачивается из магматических пород, а во-вторых, в локальных круговоротах он задерживается гораздо дольше. Поэтому сток калия в океан существенно меньше. Этот сток тормозится также благодаря способности ионов калия сорбироваться на глинах.



ХИМИЯ ВСЕГО ЖИВОГО

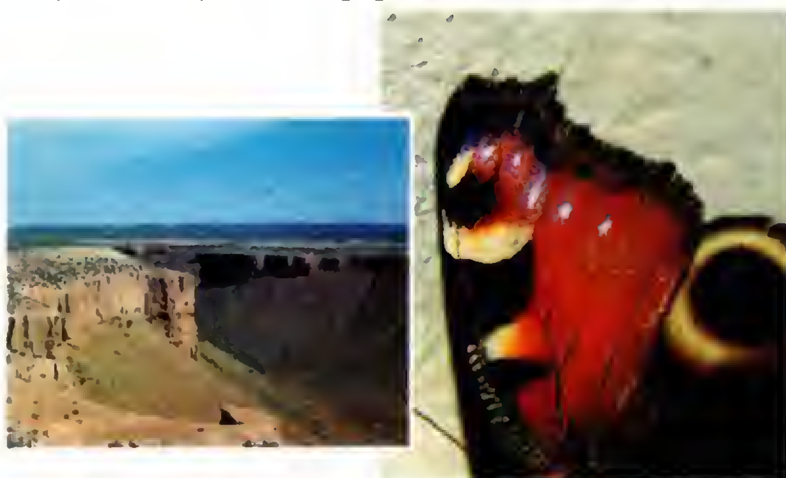
МЕЛЬЧАЙШАЯ ЕДИНИЦА ЖИВОГО

ЖИВОЕ И НЕЖИВОЕ

На протяжении многих веков учёные пытались понять: что есть жизнь? Шло время, одна эпоха сменяла другую, философы и естествоиспытатели ломали копья в спорах. И хотя наши знания о мире существенно расширились, но этот вопрос по-прежнему остаётся открытым.

С точки зрения химика, всё просто: вещество — и живое, и неживое — состоит из разных по размеру и составу молекул, а молекулы, в свою очередь, — из атомов. И объединение атомов в молекулы, и взаимодействие молекул подчиняются общим закономерностям. Но если на этом уровне никаких принципиальных различий между живым и неживым, казалось бы, нет, почему же тогда в нашем со-знании эти два мира разделены пропастью? Если и тот и другой состоят из обыкновенных молекул, почему по строению и свойствам живое и неживое столь не похожи друг на друга?

В самом деле, живые организмы наделены удивительной способностью: они могут давать жизнь другим организмам, причём таким же, как они сами. Каждый биологический вид развивается по своей программе: из куколки выходит гусеница, а из гусеницы — бабочка (из гусеницы никогда не получится лягушка — природой всё



На первый взгляд, живое и неживое разделяет пропасть...

запрограммировано!). А вот у скоплений неживого вещества не может быть ни развития, ни воспроизведения близких по массе, размеру и внутренней структуре форм. И тем более нет никакой программы развития.

Поразительные свойства живой материи вплоть до середины XIX в. учёные объясняли тем, что все биологические организмы наделены некоей сверхъестественной силой. Но в 1828 г. немецкому химику Фридриху Вёлеру удалось в лаборатории искусственным путём получить вещество, которое, как тогда считали, образуется только в живом организме, — мочевину. За этим опытом последовало множество других, показавших, что простые молекулы живого вещества можно получить, не привлекая какие-либо таинственные силы.

Где же та невидимая грань, что отделяет живое от неживого? Сотни миллионов лет назад природа успешно её преодолела. А человеку ещё предстоит найти ключ к разгадке тайны жизни. Во второй половине XX в. удалось совершить гигантский рывок в этом направлении: были синтезированы более сложные «живые» молекулы — некоторые маленькие белки и даже участки молекул ДНК — гены. Появились такие новые области науки, как биофизика, биохимия, молекулярная биология. Они изучают, каким образом из отобранных природой молекул возникает нечто дышащее, бегающее, наконец — думающее. Вероятно, там, где пересекаются пути биологии, физики, химии, и находится решение этой загадки.

МОЛЕКУЛЫ, ИЗ КОТОРЫХ МЫ СОСТОИМ

Органические соединения, входящие в состав живого, удивительно разнообразны по химической природе. В силу особенностей структуры и функций эти молекулы принято называть *биомолекулами.* Даже в простейших одноклеточных существах — бактериях содержится огромное количество самых разных

ОТКУДА БЕРУТСЯ МЫШИ?

В древности люди не имели чёткого представления о том, чем различаются живая природа и «мёртвая» материя, а потому допускали произвольное зарождение жизни, если для этого есть подходящие условия. Во времена Аристотеля полагали, например, что простейшие животные могут появляться при переходе влажных тел в сухие и наоборот. Якобы роса, сгущаясь на листьях капусты, способна порождать гусениц, из которых впоследствии выходят бабочки-капустницы; из пыли образуется моль; гниющее мясо само по себе превращается в червей и т. д. Подобные идеи господствовали на протяжении многих веков. Один из крупнейших учёных XVII в. голландский врач и естествоиспытатель Ян Баптист ван Гельмонт утверждал, что он лично наблюдал самопроизвольное зарождение мышей в горшке с грязными тряпками, пшеничной мукой и пылью. Но уже его современник, выдающийся английский врач Уильям Гарвей (1578—1657), предположил, что каждое живое существо появляется только от себе подобного. Исключение он сделал лишь для некоторых паразитических форм.

Итальянский зоолог Франческо Реди (1626—1697) доказал, что если гниющие остатки накрыть и не допускать к ним мух, то никакие черви там не заведутся. Он сформулировал знаменитый принцип «Omne vivum ex vivo» — «Всё живое из живого». И только относительно паразитов и некоторых других форм жизни у Реди оставались сомнения. С ним не согласился немецкий натуралист Пётр Симон Паллас (1741—1811), который долгое время работал в России. Он утверждал, что и внутренние паразиты, как все остальные животные, происходят от себе подобных и попадают в организм извне, хотя часто довольно сложным путём. К середине XIX в. это положение было доказано благодаря трудам немецких зоологов Карла Теодора Эрнста фон Зибольда (1804—1885) и Рудольфа Лейкарта (1822—1898). А основоположник микробиологии, знаменитый французский биолог Луи Пастер (1822—1895) показал, что и микроорганизмы не могут возникнуть «сами по себе». Он помешал питательную среду, например куриный бульон, предварительно прокипячённый

(чтобы убить в нём всё живое), в такие условия, которые препятствовали бы попаданию туда микроорганизмов из воздуха. Это могли быть запаянная колба или плотно закрытый сосуд, помещённый в глубокий подвал, где в воздухе совершенно нет пыли. Во всех случаях никогда ничто живое в такой среде не зарождалось.

Эксперименты Пастера и собственные исследования позволили немецкому учёному Рудольфу Вирхову (1821—1902), одному из создателей клеточной теории животных и растительных организмов, провозгласить принцип «Omnis cellula ex cellula» — «Каждая клетка из клетки», иными словами, вне клетки нет жизни.

Современный принцип генетики «Omnis molecula ex molecula», т. е. каждая молекула (имеется в виду молекула наследственности) порождается другой молекулой, был впервые сформулирован советским генетиком и цитологом Николаем Константиновичем Кольцовым (1872—1940) в 1928 г. Таким образом, он предвосхитил основные положения современной молекулярной биологии. Правда, носителем наследственной информации Кольцов считал белковые молекулы. Генетическая роль ДНК была доказана лишь спустя четверть века.

молекул — простых, таких, как вода, более сложных, наподобие глюкозы $C_6H_{12}O_6$, и, наконец, составленных из десятков и сотен тысяч атомов.

Большинство крупных биомолекул можно сгруппировать в несколько классов: белки, нуклеиновые кислоты (под этим названием объединены ри-

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛЕТКИ

Живая клетка состоит из ограниченного набора элементов, причём на долю четырёх из них (С, Н, N, О) приходится около 99 % её общей массы. А соединение, которое живая клетка содержит в наибольшем количестве, — это вода. Она составляет около 70 % массы клетки, и большинство внутриклеточных реакций протекает в водной среде. Жизнь на нашей планете возникла в океане, и условия этой первобытной среды наложили неизгладимый отпечаток на химию живых существ.

Вода — привычное нам вещество, но с точки зрения и химика, и физика, она обладает аномальными свойствами. Из-за своей сильной полярности молекулы воды вмешиваются во все протекающие в водной среде реакции, активно взаимодействуя с другими молекулами. Полярностью молекул воды объясняются и её необычно высокие температуры плавления и кипения, а также поверхностное натяжение. «Самое удивительное вещество в мире», «вещество, которое создало нашу планету» — так учёные отзываются об этом соединении.

Если не считать воды, то почти все молекулы клетки, за редким исключением, относятся к соединениям углерода. Среди химических элементов углерод занимает особое место по способности к образованию больших молекул, на размеры которых не накладывается никаких видимых ограничений. Атомы других элементов, входящих в состав (водород, азот и кислород), как и атомы углерода, невелики по размерам и могут образовывать прочные ковалентные связи.

Особая пригодность атомов углерода, водорода, кислорода и азота для построения биомолекул подтверждается и тем, что живое вещество по составу резко отличается от неживого вещества земной коры — литосферы. Из 100 химических элементов, обнаруженных в земной коре, в состав живого организма входят только 22, а в целом элементы распределены следующим образом:

В земной коре		В организме человека	
Элемент	Содержание, ат. %	Элемент	Содержание, ат. %
O	62,5	H	60,3
Si	21,2	O	25,5
Al	6,47	C	10,5
Na	2,64	N	2,42
Ca	1,94	Na	0,73
Fe	1,92	Ca	0,226

В земной коре		В организме человека	
Элемент	Содержание, ат. %	Элемент	Содержание, ат. %
Mg	1,84	P	0,134
P	1,42	S	0,132
C	0,08	K	0,036
N	0,0001	Cl	0,032

Относительное содержание углерода, водорода, кислорода и азота в живом веществе гораздо выше, чем в земной коре. Эти элементы необходимы для осуществления всех процессов, которые в совокупности обеспечивают функционирование живого организма.

Как же основные компоненты живого вещества распределены между клетками? Разные клетки так сильно отличаются друг от друга по составу, что на вопрос о содержании отдельного компонента в типичной клетке невозможно ответить однозначно. Например, специализированные клетки некоторых тканей накапливают в большом количестве липиды и углеводы. Кроме того, состав клеток может меняться с возрастом. Однако в среднем состав некоторых типичных клеток в процентах выглядит так:

Компонент	Бактериальная клетка (*E.coli*)	Растительная клетка (шпинат)	Животная клетка (печень крысы)
Вода	70	91	69
Белки	15	2,3	21
ДНК	1	0,3	0,2
РНК	6	1,1	1
Углеводы	3	3,2	2
Липиды	2	0,3	6

Если не учитывать содержание воды, то в расчёте на сухой вес состав клетки таков:

Компонент	Зелёные овощи	Животные ткани
Белки	20—30 %	50—70 %
Нуклеиновые кислоты	5—10 %	0,5—1 %
Углеводы	50—60 %	2—10 %
Липиды	2—5 %	10—30 %

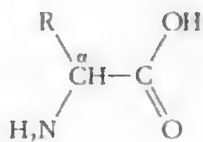
По сравнению с растительной, животная клетка содержит существенно больше белков и меньше углеводов.

бонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты — сокращённо РНК и ДНК), углеводы (полисахариды) и липиды (от *греч.* «липос» — «жир»). Простейший одноклеточный организм — кишечная палочка *(Escherichia coli*, сокращённо *E coli)* содержит примерно 3 тыс. видов белков и около 1 тыс. видов нуклеиновых кислот. В организме посложнее белков уже значительно больше, а. в организме человека их около 5 млн.! Каждый биологический вид характеризуется уникальным набором белков и нуклеиновых кислот. Зная, что на Земле существует около 2 млн. видов живых организмов различного уровня сложности, можно подсчитать, что все они, вместе взятые, содержат приблизительно до 1 трлн. различных белков и около 10 млрд. нуклеиновых кислот. Для сравнения интересно отметить, что общее число всех синтезированных к концу XX в. органических соединений не превышает 20 млн. При этом синтезируемые в лаборатории вещества по сложности значительно уступают таким биомолекулам, как белки и нуклеиновые кислоты.

Потрясающее разнообразие биомолекул в конечном итоге сводится к простой картине. Конструируя сложные биомолекулы, природа не стала каждый раз заново «изобретать велосипед». Их строение подчиняется определённым закономерностям, которые кажутся элементарными и очевидными, но приводят к ошеломляющей сложности живой материи.

Во-первых, крупные молекулы (или, как говорят химики, *макромолекулы)* состоят из огромного количества сравнительно простых и небольших фрагментов. Эти фрагменты служат строительными блоками, которые связываются друг с другом в длинные цепи. Чтобы определить химическую структуру макромолекулы, достаточно знать структуру строительных блоков и порядок их соединения. Но крупные молекулы клетки отличаются от малых не только размерами. Белки, нуклеиновые кислоты, липиды и полисахариды обладают поразительными свойствами, мало похожими на те, которые присущи
составляющим их небольшим фрагментам.

Во-вторых, строительные блоки любой макромолекулы сходны по строению, т. е. имеют одинаковые химические группировки. Например, невероятное многообразие белков составлено примерно из 20 аминокислот — небольших молекул в 10—30 атомов. Общим для этих аминокислот является наличие аминогруппы NH_2 в α-положении к карбоксильной группе:

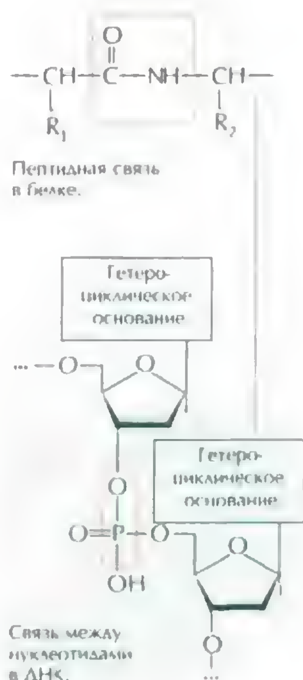


где R — боковая группа атомов, различная для каждой аминокислоты (подробно о строении белков можно прочитать в статье «Азбука живой материи. Белки»). Набора из двух десятков аминокислот достаточно, чтобы «слепить» белок с практически любой структурой и свойствами. Нужен переносчик кислорода? Пожалуйста! Требуется стимулятор роста? Нет проблем!

А вот ещё одна хитрость природы: все макромолекулы имеют своего рода скелет, характерный для каждого вида. Он образуется при соединении строительных блоков химической связью и состоит из повторяющихся одинаковых групп. В основе белковой молекулы лежит пептидная связь, — связь возникающая при реакции аминогруппы одной аминокислоты с карбоксильной группой другой аминокислоты. От неизменного пептидного скелета ответвляются боковые группы аминокислот, строение которых зависит от вида аминокислоты.

Молекула нуклеиновой кислоты имеет утлеводофосфатный скелет. Химическая связь, соединяющая строительные блоки ДНК и РНК (нуклеотиды) между собой, образуется при взаимодействии фосфатной группы одного нуклеотида с гидроксильной группой другого (см. статью «Хранитель наследственной информации. ДНК»).

В полисахаридах тоже можно выделить общий элемент строения —



КАК ВОЗНИКЛИ БИОМОЛЕКУЛЫ?

Миллиарды лет назад Земля выглядела совсем не так, как сейчас. Это было неспокойное место — с постоянными извержениями вулканов, неистовыми ливнями и сверкающими молниями. В атмосфере почти не содержалось кислорода, а озоновый слой, поглощающий жёсткое излучение Солнца, отсутствовал совсем. Вот в таких условиях возникали простейшие органические молекулы. Процесс их возникновения можно воспроизвести в лабораторном эксперименте. Если через нагретую смесь воды и газов, например метана CH_4, углекислого газа CO_2, аммиака NH_3 и водорода H_2, пропускать электрический разряд или ультрафиолетовое излучение, из них образуются небольшие, содержащие углерод молекулы. Но наша планета обладала огромными преимуществами перед учёными: она была (как, впрочем, остаётся и по сей день) очень велика и располагала сотнями миллионов лет.

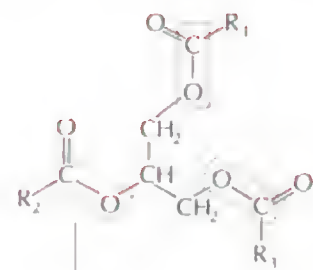
Что тогда происходило, мы в точности не знаем, и вряд ли когда-нибудь будем знать наверняка. Однако существует модель химической эволюции, которая объясняет происхождение и развитие биомолекул.

Первые органические молекулы, образовавшиеся из H_2O, CO_2 и NH_3, вступали в дальнейшие химические реакции и соединялись в длинные цепочки — полимеры. Они состояли из рядов отдельных молекул, скреплённых химической связью. Среди этих полимеров попадались такие, в молекулах которых могли возникать нековалентные связи, формируя комплексы. Взаимодействие полимеров — раннее проявление изящного и простого принципа комплементарности.

Для быстрого образования полимеров в реакцию должны «вмешаться» катализаторы. В современной клетке эту функцию выполняют ферменты, которых не могло быть среди первых молекул. Сотни миллионов лет назад катализаторами служили гораздо менее эффективные минералы и ионы металлов. Поэтому процесс синтеза и накопления полимеров шёл чрезвычайно медленно. Такие примитивные системы были прародителями современных согласованных систем биомолекул, способных сами себя регулировать.

Первыми биомолекулами стали молекулы РНК. Дело в том, что их строение позволяет им выполнять множество функций: они могут переносить генетическую информацию, как ДНК, и в то же время, подобно ферментам, способны катализировать химические реакции. Секрет такой универсальности прост. Работать за ДНК молекула РНК может, поскольку в её составе имеются

основания, точно так же способные к образованию комплементарных пар, как и основания ДНК. А выступать в роли катализатора молекуле РНК позволяет гидроксильная группа углеводного фрагмента, которая отсутствует у ДНК. Эта группа может взаимодействовать с субстратом и повышать его реакционную способность. РНК — мастерица на все руки и первое время обходилась без помощников. Мир РНК — это мир самообслуживания. Но время шло, и появились биомолекулы, более приспособленные для выполнения какой-либо одной определённой функции. Хотя молекулы РНК могут хранить и передавать информацию, с каталитическими функциями они справляются не вполне удовлетворительно: эти молекулы слишком однообразны, чтобы эффективно взаимодействовать с большим количеством разных субстратов. Здесь вне конкуренции молекула белка — полимера, состоящего из различных аминокислотных остатков. Большее разнообразие строительных блоков белка позволяет конструировать молекулы с нужной структурой и свойствами в



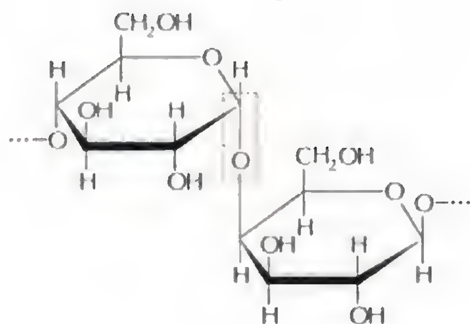
Сложноэфирные связи в триглицериде(одной из разновидностей липидов).

так называемую *гликозидную связь.* Эта связь образуется в результате реакции между гидроксильными группами, принадлежащими двум разным строительным блокам (см. статью «На сладкое. Углеводы»).

И наконец, в большинстве молекул липидов в качестве скелета выступает остаток трёхатомного спирта глицерина, а радикалы жирных кислот могут меняться от молекулы к молекуле (см. статью «Биологическое топливо. Жиры»), Для таких липидов характерно наличие сложноэфирной связи, соединяющей гидроксильную группу глицерина с карбоксильной группой кислоты.

Хотя в основе конструирования всех классов макромолекул лежат общие закономерности, между белками и нуклеиновыми кислотами, с одной стороны, и полисахаридами и липидами, с другой, имеется фундаментальное различие.

Белки и нуклеиновые кислоты — это своего рода шифровки, ключом к которым служит последовательность расположения строительных блоков. Молекулы белков и нуклеиновых кис-



Гликозидная связь в полисахариде.

почти неограниченном количестве. Где уж РНК угнаться за таким мощным катализатором! Но кое в чём РНК тем не менее сохранила своё превосходство. Белки, конечно, демонстрируют блестящее мастерство в катализе, но именно РНК участвует в их синтезе.

Со временем функция хранения информации перешла к другому полимеру. Появилась биомолекула, в точности похожая на РНК, но более устойчивая к гидролизу, —ДНК. Гидроксильная группа РНК, находящаяся у второго атома углерода углеводного остатка, — её преимущество и одновременно недостаток. Эта группа позволяет РНК выполнять каталитические функции, но в то же время из-за неё молекула РНК очень неустойчива. Молекула ДНК лишена гидроксильной группы в этом положении и в результате гораздо более устойчива, а значит, более пригодна для хранения информации. Кроме того, ДНК существует в форме двойной спирали, что даёт ей возможность легко воспроизводиться и ремонтировать повреждения.

В современном мире у РНК осталась единственная главная функция — участвовать в синтезе белка. Одна часть молекул РНК (информационная или матричная РНК) диктует последовательность аминокислот в белке, другая

(рибосомная и транспортная РНК) — способствует соединению аминокислот в белковую цепь.

Остатки былого великолепия можно встретить и сейчас. Учёные обнаружили вирусы, генетическая информация которых записана в молекуле РНК.

А в 70-х гг. XX столетия из клеток высших организмов был выделен очень странный «фермент». При тщательной проверке выяснилось, что «фермент» — вовсе не фермент, и даже не белок. На самом деле эта загадочная молекула представляет собой РНК!



лот содержат важную информацию о свойствах организма и представляют собой, следовательно, информационные молекулы. Их можно рассматривать как серию биологических посланий, которые «читаются» при взаимодействии с другими молекулами. Последовательность полисахаридов, напротив, случайна и никакой информации не несёт.

Маленькие молекулы, играющие роль строительных блоков, подобраны природой чрезвычайно экономно. Удачное решение: эти «кирпичики» выполняют в клетках сразу несколько функций! Аминокислоты, например, используются в качестве сырья для получения многих биологически активных молекул: гормонов, алкалоидов, пигментов. А нуклеотиды «работают» ещё и как помощники

белков-катализаторов (ферментов). Так живым клеткам удаётся обходиться наименьшим возможным числом простейших молекул.



Последовательность аминокислот передаётся из поколения в поколение, как секретная шифровка, с подошью специальных информационных молекул — ДНК.

475

ОТ МОЛЕКУЛ К КЛЕТКАМ

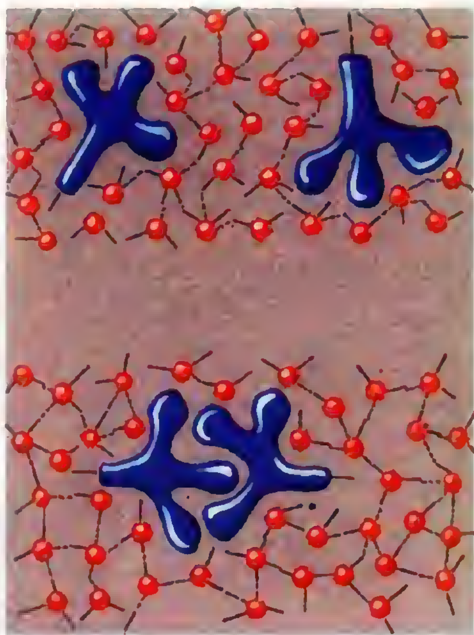
Для правильной работы систем клетки необходима их чёткая организация. Поэтому природа придумала хитрый механизм, который позволяет управлять процессом группировки молекул.

Обычные ковалентные связи для объединения макромолекул не подходят, ведь атомы, связанные ковалентной связью, становятся частями одной молекулы. Если представить организацию макромолекул в клетке с помощью ковалентных связей, получится, что клетка — одна гигантская макромолекула! Кроме того, ковалентные связи слишком прочны — настоящий «стальной трос». Для огромных неповоротливых громадин вроде белков или нуклеиновых кислот нужно нечто совсем иное — подобие тонкой рыболовной сети. Такая «сеть» надёжно удержит молекулы вместе и одновременно предоставит им некоторую свободу, необходимую для выполнения их функции.

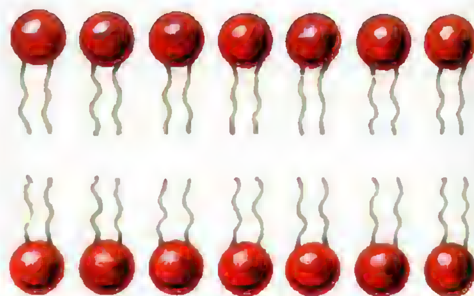
Сеть, объединяющая две макромолекулы, образуется потому, что ковалентно связанные атомы способны взаимодействовать с близлежащими атомами в пределах одной и той же либо разных молекул. Эти взаимодействия значительно слабее, чем ковалентные связи, и название у них соответствующее — *слабые взаимодействия.* В биомолекулах различают три типа слабых взаимодействий — *водородные связи, ионные взаимодействия* и *вандерваальсовы силы* (см. статью «Химическая связь»).

Ещё одно важное слабое взаимодействие обусловлено не столько природой сближенных атомов, сколько пространственной структурой воды. У этого уникального вещества слишком упорядоченная для жидкости структура, поддерживаемая водородными связями. Когда в такую отлаженную систему внедряются чужеродные объекты — неполярные группы атомов, которые в изобилии содержатся во многих биомолекулах, водородные связи нарушаются. Это крайне невыгодно с термодинамической точки зрения. Чтобы избежать значительного проигрыша в энергии, остаётся один выход — собрать чужеродные неполярные остатки в одну кучку и уменьшить таким образом их соприкосновение с молекулами воды. В итоге получается, что неполярные остатки, попадая в воду, стремятся держаться вместе и образуют контакты друг с другом, а не с молекулами воды. Эти контакты называются *гидрофобными* (от *греч.* «гидор» — «вода» и «фобос» — «страх») *взаимодействиями.*

Слабые взаимодействия вопреки своему названию наделены сильной властью. Они определяют, как различные участки молекул располагаются друг относительно друга. В результате слабых взаимодействий за счёт участия в них огромного количества



Гидрофобные взаимодействия.



Строение липидного бислоя. Липиды прячут свои неполярные «хвосты» (радикалы жирных кислот), в результате чего и образуется бислой.



Несмотря на своё название, слабые взаимодействия играют очень важную роль в биохимии.

атомов формируются устойчивые структуры. Одну или две связи, конечно, легко разорвать, но с возникновением множества связей прочность взаимодействия существенно повышается.

Большое число контактов между атомами взаимодействующих молекул определяется тем, что их поверхности соответствуют друг другу. Конечно, когда речь идёт о маленьких молекулах, например о молекуле воды, слово «поверхность» не совсем уместно. Но на уровне макромолекулы поверхность становится важнейшим понятием. Все крупные молекулы свёрнуты в пространстве так, что часть групп остаётся снаружи, а часть «смотрит внутрь». От того, какие группы находятся на поверхности, очень сильно зависят свойства всей макромолекулы.

Чтобы взаимодействие двух макромолекул было прочным, их поверхности должны быть, как говорят учёные, *комплементарны* (от *лат.* complementum — «дополнение»). Предположим, что на поверхности одной молекулы имеется выступ, например метильная группа CH_3. Тогда взаимодействующая с ней молекула должна иметь соответствующее углубление на своей поверхности. Если поверхность одной молекулы заряжена положительно, то на поверхности другой должен быть отрицательный заряд. Таким образом, две молекулы с комплементарными поверхностями стремятся к взаимодейсгвию, в то время как молекулы, не содержащие комплементарных поверхностей, не образуют контактов. Выдающийся учёный Джеймс Дьюи Уотсон (родился в 1928 г.), лауреат Нобелевской премии, один из авторов самого важного открытия в молекулярной биологии — пространственной структуры ДНК, назвал это явление принципом избирательной «слипаемости» молекул. В научной литературе более распространено другое название — *принцип структурной комплементарности.* Это важнейший принцип, которому подчиняются все взаимодействия в клетке. Он лежит в основе самосборки многих структур клетки.

Итак, макромолекулы с подходящими «формами» распознают друг друга и стремятся к объединению. Например, молекулы белков и липидов могут ассоциировать, образуя *липопротеиды.* Эти комплексы присутствуют в плазме крови млекопитающих и выполняют транспортные функции — осуществляют перенос веществ в организме. При объединении нуклеиновых кислот и белков в комплекс образуются сложные по строению *нуклеопротеиды* (от *лат.* nucleus — «ядро»), выполняющие различные биологические функции. Один из их наиболее широко распространённых классов — вирусы.

Есть среди нуклеопротеидов и такие, без которых трудно представить живую клетку. Это *рибосомы* — комплексы, состоящие приблизительно из 55—100 различных белковых молекул и нескольких молекул РНК (см. статью «Экспрессия генов»). Рибосомы играют важнейшую роль — на них происходит сборка новых белков в клетке. Это уникальное изобретение природы, основной атрибут жизни. Ведь жизнь начинается там, где кипит синтез белка!

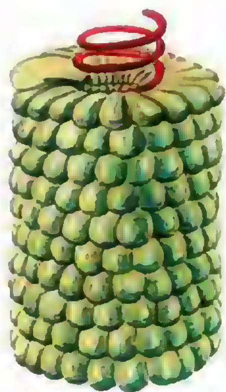
Комплексы макромолекул — далеко не последний уровень организации клетки. Они объединяются в отдельные структуры — клеточные *органеллы:* ядра, митохондрии, хлоропласты и т. п. Различные компоненты клеточных органелл также объединяются друг с другом в основном при помощи нековалентных взаимодействий.

КЛЕТКА — ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

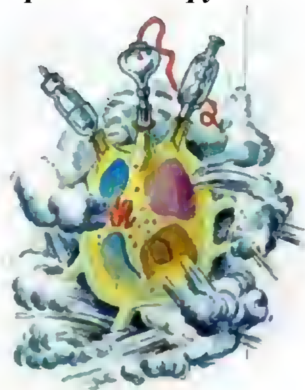
В процессе промышленного получения химических веществ очень часто требуются высокие температура и давление. А иногда нужны особые условия, например присутствие сильных кислот или щелочей, а то и вовсе электрические разряды. И это для получения какой-нибудь простой молекулы, в которую атомы не хотят



Пара танцоров-профессионалов — яркий пример комплементарности.



Фрагмент вируса табачной мозаики.



477

так просто объединяться! А в живой клетке каждую секунду протекают сотни и тысячи всевозможных химических реакций. И происходит это в исключительно «мягких», как говорят химики, условиях: при температуре всего лишь в несколько десятков градусов по Цельсию, атмосферном давлении и в нейтральной среде. Конечно, «жёстких» условий, свойственных промышленным процессам, хрупкие и нестабильные молекулы, из которых построены компоненты клеток, не выдержали бы. И тем не менее, как же клеткам удаётся проводить химические реакции, не прибегая к высоким температуре и давлению?

Работа «химической лаборатории» клеток возможна только благодаря тому, что они содержат уникальные катализаторы, которые могут значительно ускорять химические реакции. Это особые катализаторы — белковые молекулы, называемые *ферментами.*

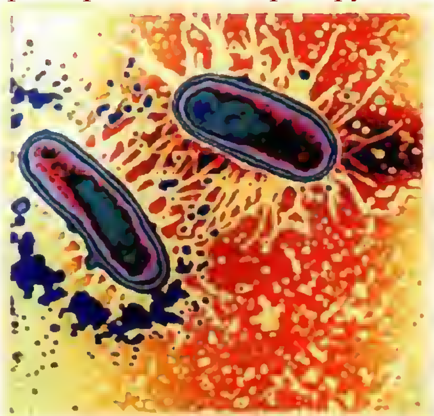
ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ — ПРОКАРИОТЫ

Бактерии и синезелёные водоросли относятся к простейшим одноклеточным организмам. Однако с точки зрения химии даже мельчайшая клетка чрезвычайно сложна.

Так получилось, что среди бактерий наиболее изученной оказалась кишечная палочка *Escherichia coli* (сокращённо *E. coli)* — безобидный обитатель кишечного тракта человека и животных. И хотя размеры «лучшего друга» биохимиков гораздо меньше размеров любой растительной или животной клетки (длина 2 мкм, диаметр 0,8 мкм, а объём около 1 мкм^3; 1 мкм = 10^{-6} м), а масса составляет всего $2 \cdot 10^{-12}$ г, для химиков это огромный объект: ведь масса *E, coli* в 60 млрд. раз превосходит массу молекулы воды! А за всем этим скрывается высокоорганизованный комплекс большого числа молекул.

Бактериальная клетка защищена жёсткой полисахаридной оболочкой — клеточной стенкой. Она предохраняет клетку от набухания и разрыва из-за разницы в концентрации низкомолекулярных веществ внутри клетки и вне её (внутри клетки концентрация низкомолекулярных веществ значительно выше, чем снаружи). Клетка также окружена состоящей из липидов полупроницаемой

клеточной мембраной, которая определяет размер клетки. Кроме того, мембрана служит своего рода фильтром: она контролиру-



Так выглядит на микрофотографии кишечная палочка Escherichia coli.



ет поступление внутрь клетки питательных веществ и выход наружу продуктов её жизнедеятельности. Способность мембраны регулировать перемещение веществ и тем самым поддерживать в клетке нужную концентрацию ионов и органических молекул является жизненно важной.

Внутреннее пространство бактериальной клетки заполнено водой, содержащей ферменты и другие биомолекулы. Эта сложная смесь называется *цитоплазмой.* На отдельные «отсеки» простейшие клетки внутри не разделены, так что всё «варится в общем котле» — цитоплазме. В электронном микроскопе подобные клетки выглядят сравнительно однородно, без ярко выраженных структур. Из-за этой особенности бактерии и синезелёные водоросли выделяют в самостоятельную группу — царство безъядерных организмов, или *прокариот* (от *лат.* pro — «перед» и *греч.* «карион» — «ядро ореха»). Прокариоты — настолько простые организмы, что вполне могут обойтись без ядра. Наследственная информация, хранящаяся в единственной молекуле ДНК, плавает прямо в цитоплазме! Эта молекула компактно упакована и занимает лишь малую часть от общего объёма клетки. Вокруг области, в которой расположена ДНК, группируются особые маленькие частицы — рибосомы. В клетке кишечной палочки содержится от 20 до 30 тыс. рибосом.

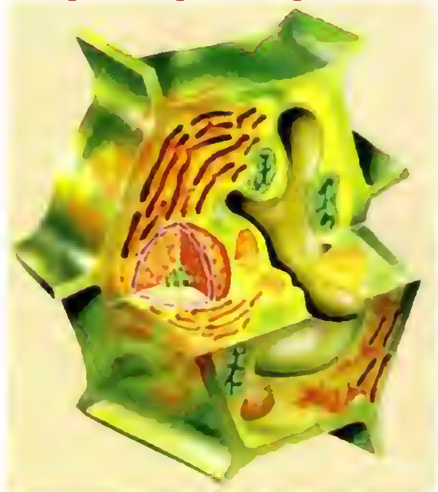
ОТ ПРОКАРИОТ — К ЭУКАРИОТАМ

Очень давно, приблизительно 1,5 млрд. лет назад, природа совершила скачок в развитии — произошёл переход от маленьких клеток с простой структурой к большим по размерам и значительно сложнее устроенным клеткам. Эти высокоорганизованные клетки называют *эукариотическими* (от *греч.* «эу» — «хорошо», «полностью» и «карион» — «ядро ореха»). Высшие организмы в отличие от

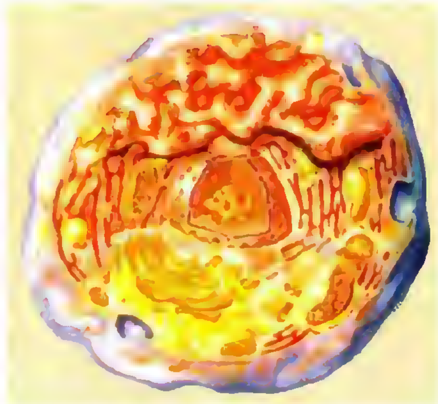
бактерий состоят из эукариотических клеток. Сравнить размеры прокариотических и эукариотических клеток можно с помощью таблицы:

Клетка	Длина, мкм	Объём, мкм^3
Escherichia coli	2	1
Клетка печени	20	4 000
Зрелая яйцеклетка человека	120	500 000
Дрожжи	10	500
Клетка корешка лука	17	2 600

Основная отличительная черта эукариотических клеток заключается в том, что каждая из них содержит ядро, которое отделено от остального



Животная клетка.



Растительная клетка.

содержимого *двойной ядерной мембраной.* Её структура напоминает сито с ячейками — порами. Диаметр ядра типичной животной клетки составляет около 5 мкм. Ядро плотно заполнено сложно свёрнутыми молекулами ДНК — носителя наследственной информации. Таким образом, в эукариотической клетке ДНК отделена от цитоплазмы, где протекает большинство химических реакций.

Клеточное ядро неоднородно по структуре — в нём есть одно или несколько *ядрышек.* Ядрышки — одновременно и фабрика по производству РНК, и склад, где содержится до 20 % от общего количества РНК в клетке! Накопленная в ядрышках РНК постепенно расходуется на сборку рибосом.

Другой особенностью эукариот является присутствие в цитоплазме самостоятельных структур — клеточных органелл. К органеллам относятся митохондрии, лизосомы, хлоропласты (они существуют только у растений) и некоторые другие образования.

Митохондрии — это обособленные структуры, окружённые собственной мембраной, близкие по форме и размеру к бактериям. Они напоминают бактерии ещё и тем, что размножаются делением, содержат собственные ДНК и белки. Количество митохондрий в клетке меняется от 1 до 100 тыс. в зависимости от типа клетки (типичная клетка печени, например, содержит около тысячи митохондрий). В митохондриях происходят основные процессы, связанные с выделением и накоплением энергии (см. статью «Жизнь и энергия»).

Лизосомы (от *греч.* «лизис» — «разложение», «распад» и «сома» — «тело») намного меньше митохондрий. Это своего рода пищеварительная система клетки. Они представляют собой окружённые мембраной пузырьки, которые содержат полный набор ферментов для расщепления поглощённого клеткой материала и компонентов самой клетки. Многие серьёзные болезни у человека вызваны отсутствием лизосомных ферментов.

Ещё одна особенность эукариотической клетки — наличие большого количества сложных внутренних мембран. Мембраны окружают клеточные органеллы, образуют маленькие пузырьки и большие, заполненные жидкостью вакуоли (от *лат.* vacuus — «пустой»). И наконец, мембраны в цитоплазме складываются в сложный лабиринт, в котором происходит перенос синтезированных молекул белка как в различные участки клетки, так и за её пределы. Все мембраны объединяет общая функция — осуществление обмена между окружёнными мембранами структурами и внешней средой.

Помимо этого эукариотические клетки имеют скелет, который определяет их форму и способность перемешать органеллы. Скелет для клетки очень важен: как и скелет у позвоночных, он необходим для поддержания формы. Клеточный скелет представлен сетью белковых волокон, среди которых основные — нити и микротрубочки. Нити, например, обеспечивают мышечное сокращение, а микротрубочки — правильное распределение ДНК в процессе деления клетки.



Клеточная мембрана: липидный бислой со встроенными в него особыми белками.

479

Процветание различных форм жизни в значительной степени объясняется тем, что клетки способны образовывать большое количество ферментов. Ферменты не только обеспечивают протекание реакций в «мягких» условиях. Главное, что в их присутствии сложные многостадийные реакции могут происходить мгновенно.

Другая поразительная особенность «химической лаборатории» клетки — её стабильность. Казалось бы, если все реакции в клетке так тесно связаны между собой, то при малейшем сбое работа крошечной «химической лаборатории» должна быть полностью парализована. На самом деле этого не происходит. Клетке удаётся приспосабливаться к внешним условиям, управляя деятельностью собственных ферментов.

Часто клетка использует простой, но изящный способ. Сам по себе активный центр фермента, где происходит превращение субстрата, представляет собой очень небольшой участок молекулы. Однако молекулы продукта реакции, присоединившиеся к различным участкам молекулы фермента, способны так изменить её форму, что субстрат уже не будет с ней связываться.

Этот механизм называется *принципом обратной связи.* Он напоминает работу терморегулятора в нагревательной системе: когда температура превышает заданный предел, регулятор прекращает нагревание. Принцип обратной связи действует почти мгновенно и, что очень важно, является обратимым: когда продукта становится мало, фермент снова «включается». Чаще всего так регулируется работа ферментов, которые находятся в начале последовательности реакций. Если «отключается» первый фермент,

вся стоящая за ним последовательность реакций тоже «отдыхает». Таким образом, один продукт может блокировать совокупность химических превращений.

Если требуется продолжительное (от нескольких минут до нескольких часов) изменение активности фермента, клетка пускает в ход совершенно другие механизмы. В этом случае к некоторым аминокислотным остаткам фермента «привешивается» фосфатная группа. Она несёт отрицательный заряд, и если рядом с ней в молекуле фермента окажется отрицательно заряженный остаток аминокислоты, одноимённо заряженные группы будут отталкиваться. Чтобы избежать этого невыгодного состояния, молекула фермента должна принять другую форму — такую, в которой уже нет места для субстрата. В результате из-за присоединения всего лишь одной фосфатной группы фермент теряет свою активность.

Комбинации различных механизмов регулирования деятельности ферментов могут вызывать сильные и длительные изменения «древа химических реакций», протекающих в клетке. «Включая» и «выключая» активность определённых ферментов, клетка направляет химические реакции по нужному ей пути. Так, глюкоза обычно используется в организме для получения энергии, которая выделяется при расщеплении молекул этого моносахарида. В некоторых условиях, например, после сильных физических нагрузок, организму необходимо восстановить запасы глюкозы. В таких случаях происходит переключение с расщепления глюкозы на её синтез. И основную роль здесь играют ферменты, отвечающие в клетке за превращения углеводов.

АЗБУКА ЖИВОЙ МАТЕРИИ. БЕЛКИ

Более 4 млрд. лет назад на Земле из маленьких неорганических молекул непостижимым образом возникли

белки, ставшие строительными блоками живых организмов. Своим бесконечным разнообразием всё живое



Разнообразие функций, выполняемых встречающимися в природе белками, огромно.

обязано именно уникальным молекулам белка, и иные формы жизни во Вселенной науке пока неизвестны.

Белки, или *протеины* (от *греч.* «протос» — «первый»), — это природные органические соединения, которые обеспечивают все жизненные процессы любого организма. Из белков построены хрусталик глаза и паутина, панцирь черепахи и ядовитые вещества грибов... С помощью белков мы перевариваем пищу и боремся с болезнями. Благодаря особым белкам по ночам светятся светлячки, а в глубинах океана мерцают таинственным светом медузы.

Белковых молекул в живой клетке во много раз больше, чем всех других (кроме воды, разумеется!). Учёные выяснили, что у большинства организмов белки составляют более половины их сухой массы. И разнообразие видов белков очень велико — в одной клетке такого маленького организма, как бактерия *Escherichia coli* (см. дополнительный очерк «Объект исследования — прокариоты»), насчитывается около 3 тыс. различных белков.

Впервые белок был выделен (в виде клейковины) в 1728 г. итальянцем
Якопо Бартоломео Беккари (1682— 1766) из пшеничной муки. Это событие принято считать рождением химии белка. С тех пор почти за три столетия из природных источников получены тысячи различных белков и исследованы их свойства.

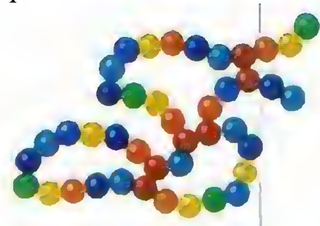
БИОЛОГИЧЕСКИЕ «БУСЫ»

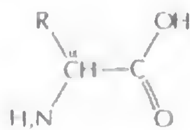
Молекула белка очень длинная. Химики называют такие молекулы *полимерными* (от *греч.* «поли» — «много» и «мерос» — «часть», «доля»). Действительно, длинная молекула полимера состоит из множества маленьких молекул, связанных друг с другом. Так нанизываются на нить бусинки в ожерелье. В полимерах роль нити играют химические связи между бусинками-молекулами.

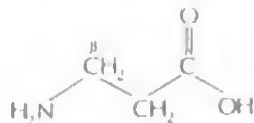
Секрет белков спрятан в особенностях этих самых бусинок. Большинство полимеров не принимает устойчивой формы в пространстве, уподобляясь тем же бусам, у которых и не может быть пространственной структуры: повесишь их на шею — они примут форму кольца или овала, положишь в коробку — свернутся в клубок неопределённой формы. А теперь представим себе, что некоторые бусинки могут «слипаться» друг с другом. Например, красные притягиваются к жёлтым. Тогда вся цепочка примет определённую форму, обязанную своим существованием «слипанию» жёлтых и красных бусинок.

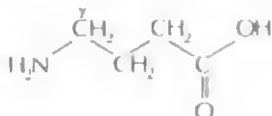
Нечто подобное происходит и в белках. Отдельные маленькие молекулы, входящие в состав белка, обладают способностью «слипаться», так как между ними действуют силы притяжения. В результате у любой белковой цепи есть характерная только для неё пространственная структура. Именно она определяет чудесные свойства белков. Без такой структуры они не могли бы выполнять те функции, которые осуществляют в живой клетке.

При длительном кипячении белков в присутствии сильных кислот или щелочей белковые цепи распадаются на составляющие их молекулы,







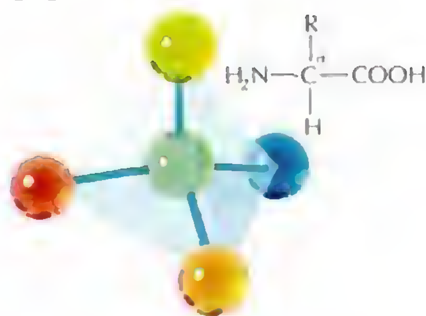


называемые аминокислотами. Аминокислоты — это и есть те «бусинки», из которых состоит белок, и устроены они сравнительно просто.

КАК УСТРОЕНА АМИНОКИСЛОТА

В каждой молекуле аминокислоты есть атом углерода, связанный с четырьмя заместителями. Один из них — атом водорода, второй — карбоксильная группа —COOH. Она легко «отпускает на волю» ион водорода H^+, благодаря чему в названии аминокислот и присутствует слово «кислота». Третий заместитель — аминогруппа —NH_2, и, наконец, четвёртый заместитель — группа атомов, которую в общем случае обозначают R. У всех аминокислот R-группы разные, и каждая из них играет свою, очень важную роль.

Свойства «бусинок», отличающие одну аминокислоту от другой, скрыты в R-группах (их ещё называют боковыми цепями). Что же касается группы —COOH, то химики-органики относятся к ней с большим почтением: всем другим атомам углерода в молекуле даются обозначения в зависимости от степени их удалённости от карбоксильной группы. Ближайший к ней атом именуют α-атомом, второй — β-атомом, следующий — γ-атомом и т. д. Атом углерода в аминокислотах, который находится ближе всех к карбоксильной группе, т. е. α-атом, связан также с аминогруппой, поэтому природные аминокислоты,



Структурная формула α-аминокислоты.

входящие в состав белка, называют α-аминокислотами.

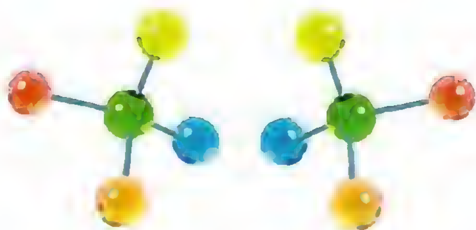
В природе встречаются также аминокислоты, в которых NH_2-группа связана с более отдалёнными от карбоксильной группы атомами углерода. Однако для построения белков природа выбрала именно α-аминокислоты. Это обусловлено прежде всего тем, что только α-аминокислоты, соединённые в длинные цепи, способны обеспечить достаточную прочность и устойчивость структуры больших белковых молекул.

Число α-аминокислот, различающихся R-группой, велико. Но чаще других в белках встречается всего 20 разных аминокислот. Их можно рассматривать как алфавит «языка» белковой молекулы.

Химики называют эти главные аминокислоты стандартными, основными или нормальными. Условно основные аминокислоты делят на четыре класса.

В первый входят аминокислоты с неполярными боковыми цепями. Во второй — аминокислоты, содержащие полярную группу. Следующие два составляют аминокислоты с боковыми цепями, которые могут заряжаться положительно (они объединяются в третий класс) или отрицательно (четвёртый). Например, диссоциация карбоксильной группы даёт анион — COO^-, а протонирование атома азота — катион, например —NH_3^+. Боковые цепи аспарагиновой и глутаминовой кислот имеют ещё по одной карбоксильной группе —COOH, которая при значениях pH, характерных для живой клетки (pH≈7), расстаётся с ионом водорода (H^+) и приобретает отрицательный заряд. Боковые цепи аминокислот лизина, аргинина и гистидина заряжены положительно, поскольку у них есть атомы азота, которые, наоборот, могут ион водорода присоединять.

Каждая α-аминокислота (кроме глицина) в зависимости от взаимного расположения четырёх заместителей может существовать в двух формах. Они отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального отражения или как правая рука от левой. Такие соединения получили на-



Оптические изомеры α-аминокислоты. Подобно предмету и его отражению в зеркале, оптические изомеры не могут быть совмещены в пространстве.

звание *хиральных* (от *греч.* «хир» — «рука»). Хиральные молекулы открыл в 1848 г. великий французский учёный Луи Пастер. Два типа оптических изомеров органических молекул получили названия *D*-форма (от *лат.* dexter — «правый») и *L*-форма (от *лат.* laevus — «левый»). Кстати, одно из названий других хиральных молекул — глюкозы и фруктозы — декстроза и левулоза. Примечательно, что в состав белков входят только *L*-аминокислоты, и вся белковая жизнь на Земле — «левая».

Для нормальной жизнедеятельности организм нуждается в полном наборе из 20 основных α-*L*-аминокислот. Но одни из них могут быть синтезированы в клетках самого организма, а другие — должны поступать в готовом виде из пищевых продуктов. В первом случае аминокислоты называют



Луи Пастер.

КЛАССЫ АМИНОКИСЛОТ

Название	Сокращённое обозначение	R-группа
Неполярные R-группы		
Аланин	Ала, A	CH_3—
Валин	Вал, V	$(CH_3)_2CH$—
Лейцин	Лей, L	$(CH_3)_2CH—CH_2$—
Изолейцин	Иле, I	$CH_3—CH_2—CH(CH_3)$—
Фенилаланин	Фен, F	(фенил)—CH_2—
Метионин	Мет, M	$CH_3—S—CH_2—CH_2$—
Триптофан	Три, W	(индол, NH)—CH_2—
Пролин	Про, P	(цикл) NH COOH *
Полярные R-группы		
Глицин	Гли, G	H— **
Серин	Сер, S	$HO—CH_2$—
Треонин	Тре, T	$HO—CH(CH_3)$—
Тирозин	Тир, Y	HO—(фенил)—CH_2—
Цистеин	Цис, C	$HS—CH_2$—
Аспарагин	Асн, N	$H_2N—C(O)—CH_2$—
Глутамин	Глн, Q	$H_2N—C(O)—CH_2—CH_2$—
Отрицательно заряженные R-группы		
Аспарагиновая кислота	Асп, D	$^-OOC—CH_2$—
Глутаминовая кислота	Глу, E	$^-OOC—CH_2—CH_2$—
Положительно заряженные R-группы		
Лизин	Лиз, K	$^+H_3N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$—
Аргинин	Арг, R	$^+H_2N{=}C(NH_2)—NH—CH_2—CH_2—CH_2$—
Гистидин	Гис, H	HN(+)NH —CH_2—

* Приведена формула для всей аминокислоты.

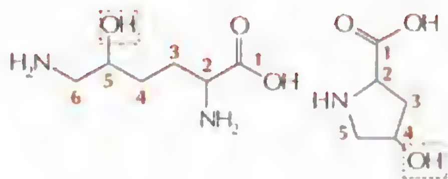
** R-группа глицина представляет собой просто атом водорода, и эту аминокислоту трудно отнести к какому-нибудь из четырех классов. Такая боковая группа не может нести ни положительный, ни отрицательный заряд, не способна участвовать во взаимодействиях неполярных R-групп (гидрофобных взаимодействиях) или образовании водородных связей. Но у глицина, входящего в состав аминокислотной цепочки, как и у всех других аминокислот, есть две полярные группы — >C=O и >N—H. Поэтому глицин условно можно отнести к полярным аминокислотам.

483

АМИНОКИСЛОТЫ — ПОКАЗАТЕЛИ ВОЗРАСТА

D- и *L*-формы аминокислот обладают способностью очень медленно превращаться друг в друга. За определённый (весьма длительный) период времени чистая D- или *L*-форма может стать смесью равных количеств обеих форм. Такая смесь называется *рацематом,* а сам процесс — *рацемизацией.* Скорость рацемизации зависит от температуры и типа аминокислоты. Данное свойство можно использовать для определения возраста ископаемых остатков организмов, а при необходимости — и живых существ. Например, в белке дентина (дентин — костная ткань зубов) *L*-α-парагиновая кислота

самопроизвольно рацемизуется со скоростью 0,1% в год. У детей в период формирования зубов в дентине содержится только *L*-аспарагиновая кислота. Дентин выделяют из зуба и определяют в нём содержание D-формы. Результаты теста достаточно точны. Так, для 97-летней женщины, возраст которой был документально засвидетельствован, тест показал возраст 99 лет. Данные исследований, выполненных на ископаемых остатках доисторических животных — слонов, дельфинов, медведей, — хорошо согласуются с результатами датирования, полученными радионуклидным методом.



В некоторых белках содержатся особые аминокислоты, не входящие в число двадцати стандартных. Они образуются модификацией нормальных аминокислот. Например, в белке соединительной ткани — коллагене найдены 4-гидроксипролин и 5-гидроксилизин. От пролина и лизина они отличаются только гидроксильной группой. Эта группа необходима для образования прочных волокон коллагена. Недостаток такой модификации пролина и лизина в коллагене приводит к развитию цинги.

заменимыми, а во втором — *незаменимыми.* Набор последних для разных организмов различен. Например, для белой крысы незаменимыми являются 10 аминокислот, а для молочнокислых бактерий — 16. Растения могут самостоятельно синтезировать самые разнообразные аминокислоты, создавать такие, которые не встречаются в белках.

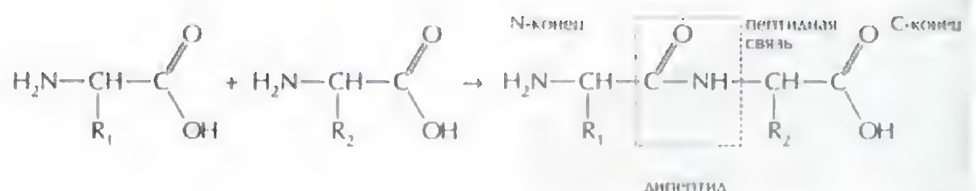
Для удобства 20 главных аминокислот обозначают символами, используя одну или первые три буквы русского или английского названия аминокислоты, например аланин — Ала или А, глицин — Гли или G.

ЧТО ТАКОЕ ПЕПТИД

Полимерная молекула белка образуется при соединении в длинную цепочку бусинок-аминокислот. Они нанизываются на нить химических связей благодаря имеющимся у всех аминокислот амино- и карбоксильной группам, присоединённым к α-атому углерода.

Образующиеся в результате такой реакции соединения называются пептидами; (—CO—NH—)-группировка в них — это *пептидная группа,* а связь между атомами углерода и азота — *пептидная связь* (её ещё называют амидной). Соединяя аминокислоты посредством пептидных связей, можно получить пептиды, состоящие из остатков очень многих аминокислот. Такие соединения получили название *полипептиды.* Полипептидное строение белковой молекулы доказал в 1902 г. немецкий химик Эмиль Герман Фишер.

На концах аминокислотной цепочки находятся свободные амино- и карбоксильная группы; эти концы цепочки называют N- и C-концами, Аминокислотные остатки в полипептидной цепочке принято нумеровать с N-конца.

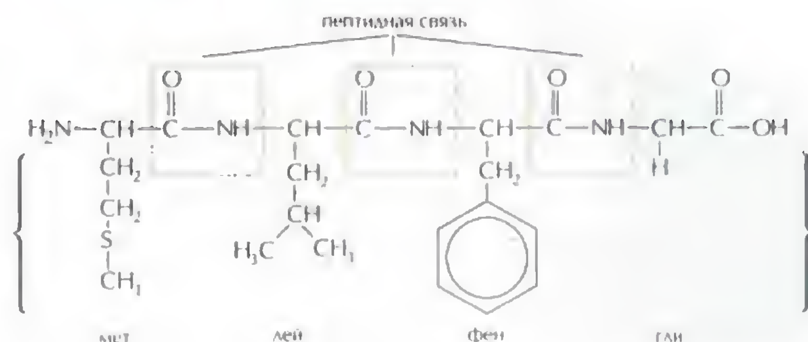


Общее число аминокислотных остатков в белковой молекуле изменяется в очень широких пределах. Так, человеческий инсулин состоит из 51 аминокислотного остатка, а лизоцим молока кормящей матери — из 130. В гемоглобине человека 4 аминокислотные цепочки, каждая из которых построена

из примерно 140 аминокислот. Существуют белки, имеющие почти 3 тыс. аминокислотных остатков в единой цепи.
Молекулярные массы белков лежат в диапазоне примерно от 11 тыс. для малых белков, состоящих из 100 аминокислотных остатков, до 1 млн. и более для белков с очень длинными полипептидными цепями или для белков, состоящих из нескольких полипептидных цепей.
Возникает вопрос: как же всё огромное многообразие белков с различными функциями и свойствами может быть создано всего из 20 молекул? А разгадка этого секрета природы проста — каждый белок имеет свой неповторимый аминокислотный состав и уникальный порядок соединения аминокислот, называемый *первичной структурой* белка.



Эмиль Герман Фишер.



Фигурными скобками обозначены радикалы аминокислот, входящих в пептид.

ЗА ЧТО СЕНГЕР ПОЛУЧИЛ НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ

При гидролизе белков до аминокислот (разрушении пептидной связи водой) теряется информация о последовательности их соединения. Поэтому долгое время считали, что определение первичной структуры белка представляет собой совершенно безнадежную задачу. Но в 50-х гг. XX в. английский биохимик Фредерик Сенгер (родился в 1918 г.) смог расшифровать последовательность аминокислот в полипептидных цепях гормона инсулина. За эту работу, на выполнение которой ушло несколько лет, в 1958 г. Сенгер был удостоен Нобелевской премии по химии (двадцатью годами позже он совместно с У. Гилбертом получил вторую премию за вклад в установление первичной структуры ДНК).
Принципы определения аминокислотной последовательности, впервые сформулированные Сенгером, используются и ныне, правда, со всевозможными вариациями и усовершенствованиями.

Процедура установления первичной структуры белка сложна и многоступенчата: в ней около десятка различных стадий. Сначала белок расщепляют до отдельных аминокислот и устанавливают их тип и количество в данном веществе. На следующей стадии длинную белковую молекулу расщепляют уже не полностью, а на фрагменты. Затем в этих фрагментах определяют порядок соединения аминокислот, последовательно отделяя их одну за другой. Расцепление белка на фрагменты проводят несколькими способами, чтобы в разных фрагментах были перекрывающиеся участки. Выяснив порядок расположения аминокислот во всех фрагментах, получают полную информацию о том, как аминокислоты расположены в белке. К концу XX в. созданы специальные приборы, определяющие последовательность аминокислот в молекуле белка в автоматическом режиме — *секвенаторы* (от *англ.* sequence — «последовательность»).

СПИРАЛИ И СЛОИ

В начале 50-х гг. XX в. американские химики Лайнус Карл Полинг (1901 — 1994), награждённый Нобелевской премией за исследования природы химической связи, и Роберт Кори

*Молекулярную массу белков иногда выражают в дальтонах (Да). Дальтон — это единица массы, тождественная углеродной единице.



Лайнус Карл Полинг.

(1897—1971) предположили, что некоторые участки аминокислотной цепочки в белках закручены в спираль. Благодаря совершенствованию экспериментальных методов (структуру белков изучают с помощью рентгеновских лучей) через несколько лет эта гениальная догадка подтвердилась.

Действительно, полипептидные цепи очень часто образуют спираль, закрученную в правую сторону. Это первый, самый низкий уровень пространственной организации белковых цепочек. Здесь-то и начинают играть роль слабые взаимодействия «бусинок»-аминокислот: группа С=О и группа N—Н из разных пептидных связей могут образовывать между собой водородную связь. Оказалось, что в открытой Полингом и Кори спирали такая связь образована между группой С=О каждой *i*-й аминокислоты и группой N—Н *(i*−4)-й аминокислоты, т. е. между собой связаны аминокислотные остатки, отстоящие друг от друга на четыре «бусинки». Эти водородные связи и стабилизируют такую спираль в целом. Она получила название α-*спирали.*

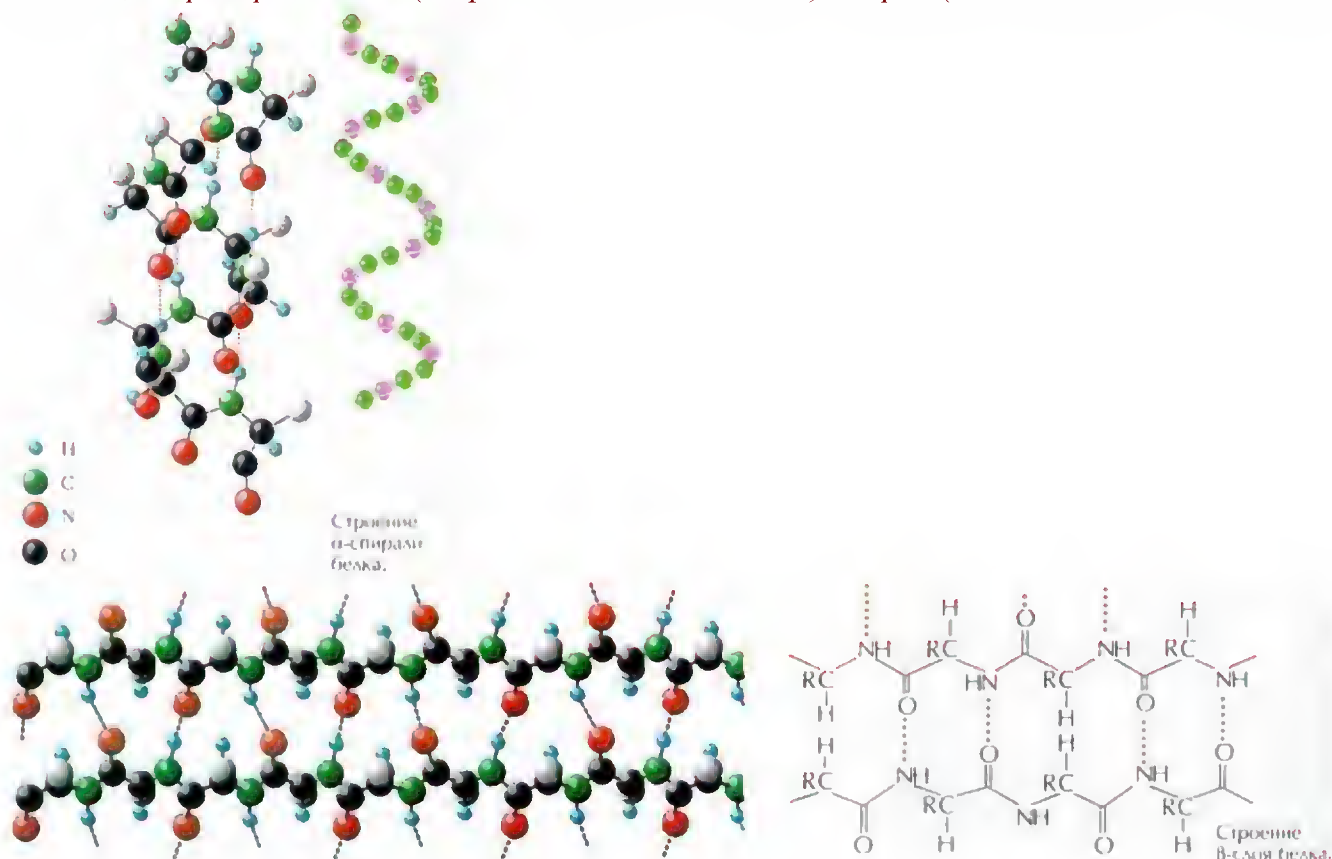
Позднее выяснялось, что α-спираль — не единственный способ укладки аминокислотных цепочек. Помимо спиралей они образуют ещё и слои. Благодаря всё тем же водородным связям между

группами C=O и N—H друг с другом могут «слипаться» сразу несколько разных фрагментов одной полипептидной цепи. В результате получается целый слой — его назвали β-*слоем.*

В большинстве белков α-спирали и β-слои перемежаются всевозможными изгибами и фрагментами цепи без

«ИМЕНА» АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты, как правило, имеют исторические названия — по источнику, из которого они впервые были выделены. Например, аспарагин обнаружили в 1806 г. в соке аспарагуса (спаржи), а глутаминовую (от *лат.* gluten — «клей») кислоту — в клейковине пшеницы. Цистеин (от *греч.* «цистис» — «пузырь») был впервые выделен в 1810 г. из камней мочевого пузыря. При изучении молочного белка казеина был открыт тирозин (от *греч.* «тирос» — «сыр»). Аргинин (от *лат.* argentum — «серебро») был впервые получен в виде соли серебра. Глицин назван так за сладкий вкус (от *греч.* «гликис» — «сладкий»). Название «лейцин» произошло от греческого слова «лейкос» — «белый»: в яичном белке это одна из самых распространённых аминокислот. Лизин получил своё название от одного из значений греческого слова «лизис» — «растворение», «разрушение», благодаря очень хорошей растворимости в воде. Некоторые аминокислоты были получены из белков шёлкового волокна, например гистидин (от *греч.* «гистос» — «ткань») и серии (от *лат.* sericus— «шёлковый»).



Строение α-спирали белка.

Строение β-слоя белка.

какой-либо определённой структуры. Когда имеют дело с пространственной структурой отдельных участков белка, говорят о *вторичной структуре* белковой молекулы.

БЕЛОК В ПРОСТРАНСТВЕ

Для того чтобы получить полный «портрет» молекулы белка, знания первичной и вторичной структуры недостаточно. Эти сведения ещё не дают представления ни об объёме, ни о форме молекулы, ни тем более о расположении участков цепи по отношению друг к другу. А ведь все

спирали и слои каким-то образом размещены в пространстве. Общая пространственная структура полипептидной цепи называется *третичной структурой* белка.
Первые пространственные модели молекул белка — миоглобина и гемоглобина — построили в конце 50-х гг. XX в. английские биохимики Джон Коудери Кендрю (родился в 1917 г.) и Макс Фердинанд Перуц (родился в 1914 г.). При этом они использовали данные экспериментов с рентгеновскими лучами. За исследования в области строения белков Кендрю и Перуц в 1962 г. были удостоены Нобелевской премии. А в конце столетия была определена третичная структура уже нескольких тысяч белков.
При образовании третичной структуры белка наконец-то проявляют активность R-группы — боковые цепи аминокислот. Именно благодаря им «слипаются» между собой большинство «бусинок»-аминокислот, придавая цепи определённую форму в пространстве.
В живом организме белки всегда находятся в водной среде. А самое большое число основных аминокислот — восемь — содержат неполярные R-группы. Разумеется, белок стремится надёжно спрятать внутрь своей молекулы неполярные боковые цепи, чтобы ограничить их контакт с водой. Учёные называют это возникновением гидрофобных взаимодействий (см. статью «Мельчайшая единица живого»).

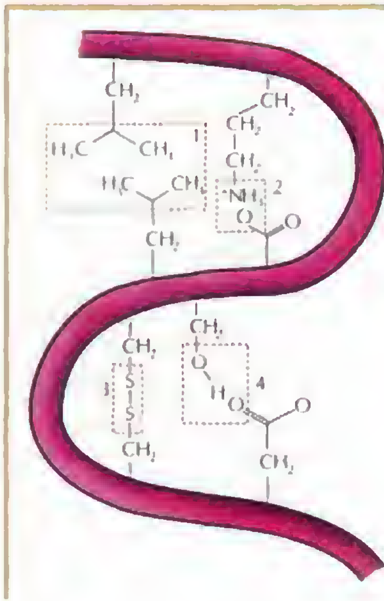
СКОЛЬКО МОЖЕТ СУЩЕСТВОВАТЬ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ?

Ответ на этот вопрос даёт математический расчёт. Пептид, состоящий из двух разных аминокислот А и В, в зависимости от порядка их расположения может иметь только 2 изомерные формы — АВ и ВА. У пептида из трёх аминокислот А, В и С уже до 6 изомерных форм (ABC, АСВ, ВАС, ВСА, CAB, СВА), а у пептида из четырёх различных аминокислот — 24 изомера. Если же в составе пептида 20 разных аминокислот, число возможных изомеров составит примерно $2 \cdot 10^{18}$!

Благодаря гидрофобным взаимодействиям вся полипептидная цепочка принимает определённую форму в пространстве, т. е. образует третичную структуру.
В молекуле белка действуют и другие силы. Часть боковых цепей основных аминокислот заряжена отрицательно, а часть — положительно. Так как отрицательные заряды притягиваются к положительным, соответствующие «бусинки» «слипаются». Электростатические взаимодействия, или, как их называют иначе, *солевые мостики,* — ещё одна важная сила, стабилизирующая третичную структуру.
У семи основных аминокислот есть полярные боковые цепи. Между ними могут возникать водородные связи, тоже играющие немалую роль



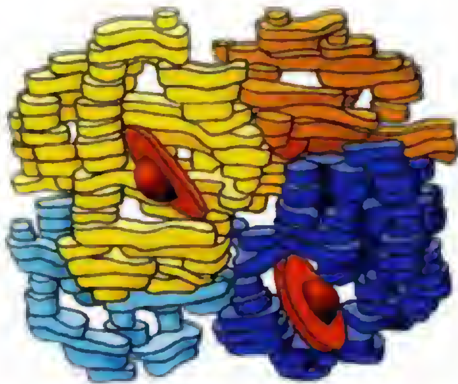
Джон Коудери Кендрю.



Слабые взаимодействия в белковой молекуле:
1 — гидрофобные взаимодействия;
2 — солевые мостики;
3 —дисульфидные мостики;
4 — водородные связи.



Полипептидная цепь свёрнута в третичную структуру.



Строение гемоглобина человека.



Макс Фердинанд Перуц.



Микрофотография молекул белка.

в поддержании пространственной структуры белка.

Между двумя аминокислотными остатками цистеина иногда образуются ковалентные связи (—S—S—), которые очень прочно фиксируют расположение разных участков белковой цепи по отношению друг к другу. Такие связи называют *дисульфидными мостиками.* Это самые немногочисленные взаимодействия в белках (в некоторых случаях они вообще отсутствуют), зато по прочности они не имеют равных.

ВЫСШИЙ УРОВЕНЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ БЕЛКОВ

Молекула белка может состоять не из одной, а из нескольких полипептидных цепей. Каждая такая цепь представляет собой самостоятельную пространственную структуру — *субъединицу.* Например, белок гемоглобин состоит из четырёх субъединиц, которые образуют единую молекулу, располагаясь в вершинах почти правильного тетраэдра. Субъединицы «прилипают» друг к другу благодаря тем же самым силам, что стабилизируют третичную структуру. Это гидрофобные взаимодействия, солевые мостики и водородные связи.

ШАРИКИ И НИТИ

Во многих белках полипептидные цепи свёрнуты в пространстве в компактные структуры, напоминающие сферы. Такие белки называют *глобулярными,* а саму молекулу белка — *глобулой* (от *лат.* globus — «шар»). Молекулы-глобулы имеют, например, все ферменты и антитела. Другие белки представляют собой длинные волокна, поэтому они получили название *фибриллярных* (от *лат.* fibra — «волокно») белков. Белки с вытянутыми молекулами, такие, как коллаген и кератин, входят в состав соединительных тканей организмов. В отличие от белков-шариков белки-нити нерастворимы в воде.

Если белок состоит из нескольких субъединиц, говорят, что он обладает *четвертичной структурой.* Такая структура представляет собой высший уровень организации белковой молекулы. В отличие от первых трёх уровней четвертичная структура есть далеко не у всех белков. Приблизительно половина из известных на сегодняшний день белков её не имеют.

ПОЧЕМУ БЕЛКИ БОЯТСЯ ТЕПЛА

Связи, поддерживающие пространственную структуру белка, довольно легко разрушаются. Мы с детства знаем, что при варке яиц прозрачный яичный белок превращается в упругую белую массу, а молоко при скисании загустевает. Происходит это из-за разрушения пространственной структуры белков альбумина в яичном белке и казеина (от *лат.* caseus — «сыр») в молоке. Такой процесс называется *денатурацией.* В первом случае её вызывает нагревание, а во втором — значительное увеличение кислотности (в результате жизнедеятельности обитающих в молоке бактерий). При денатурации белок теряет способность выполнять присущие ему в организме функции (отсюда и название процесса: от *лат.* denaturare — «лишать природных свойств»). Денатурированные белки легче усваиваются организмом, поэтому одной из целей термической обработки пищевых продуктов является денатурация белков.

488

МОЛОКО И КИСЛОМОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Молоко представляет собой коллоидный раствор жира в воде. Под микроскопом хорошо видно, что оно неоднородно: в бесцветном растворе (сыворотке) плавают жировые шарики.

В коровьем молоке обычно содержится от 3 до 6 % жиров (в основном это сложные эфиры глицерина и насыщенных карбоновых кислот — пальмитиновой, стеариновой), около 3 % белков, а ещё углеводы, органические кислоты, витамины и минеральные вещества.

Белок казеин в молоке присутствует в связанном виде — ковалентно присоединённые к аминокислоте серину фосфатные группы образуют соли с ионами кальция. При подкислении молока эти соли разрушаются, и казеин выделяется в виде белой творожистой массы. В желудке человека под действием особых ферментов происходит процесс, называемый «створаживанием казеина». Створоженный казеин выпадает в осадок и медленнее выводится из организма, а потому полнее усваивается. Казеин высоко питателен: в нём есть почти все аминокислоты, необходимые человеку для построения собственных белков. В чистом виде он представляет собой безвкусный белый порошок, не растворимый в воде. Помимо него в молоке содержатся и другие белки, например лактальбумин. При кипячении этот белок превращается в нерастворимую форму, образуя на поверхности кипячёного молока характерную белую плёнку — пенку.

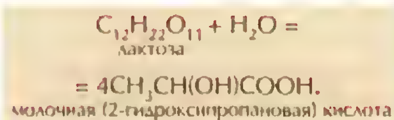
Входящий в состав молока сахар лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ изомерен сахарозе. В организме человека под действием фермента лактазы этот сахар расщепляется на моносахариды глюкозу и галактозу, которые легко усваиваются. За счёт этого, например, грудные дети пополняют запасы углеводов. Интересно, что у многих людей (в основном у представителей монголоидной расы) организм в зрелом возрасте утрачивает способность расщеплять лактозу.

Проходя через пищеварительный тракт, лактоза не усваивается, а становится питательной средой для развития различных болезнетворных микроорганизмов, что приводит к общему недомоганию. Именно поэтому народы Дальнего Востока (японцы, китайцы) практически не употребляют в пищу молочные продукты.

В промышленных условиях молоко подвергают тепловой обработке, цель которой — подавить развитие микроорганизмов и продлить срок его хранения. Для этого молоко пастеризуют — выдерживают 30 мин при 65 °С, а также используют кратковременную термообработку — нагревают в течение 10—20 с до 71 °С. По сравнению с пастеризацией термообработка лучше сохраняет питательные вещества, в первую очередь витамины. Чтобы молоко не расслаивалось на сливки и сыворотку, его гомогенизируют — пропускают под давлением через небольшие отверстия. Жировые шарики дробятся, уменьшаются в размерах, а молоко становится более вязким.

Значительная часть молока идёт на переработку — для производства сливочного масла, сыра и кисломолочных продуктов (кефира, ряженки, простокваши, сметаны).

Чтобы получить кефир, молоко сквашивают — выдерживают в течение 8—10 ч при 20—25 °С, добавляя затравку молочнокислых бактерий. Под их действием лактоза распадается до молочной кислоты:



Именно молочная кислота определяет специфический вкус кефира. По мере того как она накапливается в растворе, происходит коагуляция (свёртывание) казеина, который выделяется в свободном виде. Поэтому кефир имеет более густую консистенцию, чем молоко. Молочнокислое сбраживание лактозы сопровождается спиртовым брожением, из-за чего в кисломолочных продуктах, в частности в кефире, есть небольшое количество алкоголя (до 0,03 %). В кисломолочных продуктах содержатся также микроорганизмы, которые подавляют развитие болезнетворных бактерий и тем самым улучшают пищеварение.

Творог тоже получают сквашиванием молока молочнокислыми бактериями. Его главной составной частью является белок казеин.

Чтобы приготовить сливочное масло, от молочной сыворотки необходимо отделить капельки жира, входящие в состав молока. Для этого сбивают сливки — верхний, более жирный слой, образующийся при отстаивании молока.

Казеин входит также в состав сыров. Их делают, добавляя в молоко бактериальную закваску и специальные ферменты, а затем подогревая смесь до определённой температуры. В выделившийся сгусток вновь вводят ферменты и подогревают. При этом происходит частичное изменение структуры и состава казеина. Затем смесь раскладывают по формам и длительное время — до шести месяцев — выдерживают при низкой температуре (не выше 1 5 °С). Во время созревания казеин под действием ферментов распадается на полипептиды и свободные аминокислоты. Часть аминокислот окисляется кислородом воздуха, при этом образуются аммиак, альдегиды, а также кетокислоты, придающие сыру характерный аромат.



Скисание молока — привычный пример денатурации белка.



При варке яичный белок денатурирует.

ЗАЧЕМ НУЖНА ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА

В природе почти ничего не происходит случайно. Если белок принял определённую форму в пространстве, это должно служить достижению какой-то цели. Действительно, только белок с «правильной» пространственной структурой может обладать определёнными свойствами, т. е. выполнять те функции в организме, которые ему предписаны. А делает он это с помощью всё тех же R-групп аминокислот. Оказывается, боковые цепи не только поддерживают «правильную» форму молекулы белка в пространстве. R-группы могут связывать другие органические и неорганические молекулы, принимать участие в химических реакциях, выступая, например, в роли катализатора.

Часто сама пространственная организация полипептидной цепи как раз и нужна для того, чтобы сосредоточить в определённых точках пространства необходимый для выполнения той или иной функции набор боковых цепей. Пожалуй, ни один процесс в живом организме не проходит без участия белков.

В ЧЁМ СЕКРЕТ ФЕРМЕНТОВ

Все химические реакции, протекающие в клетке, происходят благодаря особому классу белков — *ферментам.* Это белки-катализаторы. У них есть свой секрет, который позволяет им работать гораздо эффективнее других катализаторов, ускоряя реакции в миллиарды раз.

Предположим, что несколько приятелей никак не могут встретиться. Но стоило одному из них пригласить друзей на день рождения, как результат не заставил себя ждать: все оказались в одном месте в назначенное время.

Чтобы встреча состоялась, понадобилось подтолкнуть друзей к контакту. То же самое делает и фермент. В его молекуле есть так называемые *центры связывания.* В них расположены привлекательные для определённого типа химических соединений (и только для них!) «уютные кресла» — R-группы, связывающие какие-то участки молекул реагирующих веществ. Например, если одна из молекул имеет неполярную группу, в центре связывания находятся гидрофобные боковые цепи. Если же в молекуле есть отрицательный заряд, его будет поджидать в молекуле фермента R-группа с положительным зарядом.

В результате обе молекулы реагентов связываются с ферментом и оказываются в непосредственной близости друг от друга. Мало того, те их группы, которые должны вступить в химическую реакцию, сориентированы в пространстве нужным для реакции образом. Теперь за дело принимаются боковые цепи фермента, играющие роль катализаторов. В ферменте всё «продумано» таким образом, что R-группы-катализаторы тоже расположены вблизи от места событий, которое называют *активным центром.* А после завершения реакции фермент «отпускает на волю» молекулы-продукты (см. статью «Ферменты — на все руки мастера»).

ОТКУДА БЕРЁТСЯ ИММУНИТЕТ

Белки выполняют в организме множество функций; они, например, защищают клетки от нежелательных

вторжений, предохраняют их от повреждений. Специальные белки — *антитела* обладают способностью распознавать проникшие в клетки бактерии, вирусы, чужеродные полимерные молекулы и нейтрализовывать их.

У высших позвоночных от чужеродных частиц организм защищает *иммунная система.* Она устроена так, что организм, в который вторглись такие «агрессоры» — *антигены,* начинает вырабатывать антитела. Молекула антитела прочно связывается с антигеном: у антител, как и у ферментов, тоже есть центры связывания. Боковые цепи аминокислот расположены в центрах таким образом, что антиген, попавший в эту ловушку, уже не сможет вырваться из «железных лап» антитела. После связывания с антителом враг выдворяется за пределы организма.

Можно ввести в организм небольшое количество некоторых полимерных молекул, входящих в состав бактерий или вирусов-возбудителей какой-либо инфекционной болезни.

В организме немедленно появятся соответствующие антитела. Теперь попавший в кровь или лимфу «настоящий» болезнетворный микроб тотчас же подвергнется атаке этих антител, и болезнь будет побеждена. Такой способ борьбы с инфекцией есть не что иное, как нелюбимая многими прививка. Благодаря ей организм приобретает иммунитет к инфекционным болезням.

ДЛЯ ЧЕГО В ГЕМОГЛОБИНЕ ЖЕЛЕЗО

В природе существуют белки, в которых помимо аминокислот содержатся другие химические компоненты, такие, как липиды, сахара, ионы металлов. Обычно эти компоненты играют важную роль при выполнении белком его биологической функции. Так, перенос молекул и ионов из одного органа в другой осуществляют *транспортные белки* плазмы крови. Белок *гемоглобин* (от *греч.* «гема» — «кровь» и *лат.* globus — «шар», «шарик»), содержащийся в кровяных клетках — эритроцитах (от *греч.* «эритрос» — «красный» и «китос» — «клетка»), доставляет кислород от лёгких к тканям. В молекуле гемоглобина есть комплекс иона железа Fe^{2+} со сложной органической молекулой, называемый *гемом.* Гемоглобин состоит из четырёх белковых



Благодаря антителам организму удаётся «заарканить» антигены, чтобы потом обезвредить их.





Схема действия антител.

субъединиц, и каждая из них содержит по одному гему.

В связывании кислорода в лёгких принимает участие непосредственно ион железа. Как только к нему хотя бы в одной из субъединиц присоединяется кислород, сам ион тут же чуть-чуть меняет своё расположение в молекуле белка. Движение железа «провоцирует» движение всей аминокислотной цепочки данной субъединицы, которая слегка трансформирует свою третичную структуру. Другая субъединица, ещё не присоединившая кисло-

МЕДНАЯ КРОВЬ

В холодных водах Перуанского течения в Тихом океане обитает кальмар *Dosidicus gigas*. Его сигарообразное тело вместе со щупальцами достигает в длину 3,5 м, а масса гиганта может превышать 150 кг. Мощные мышцы выбрасывают струю воды с силой, с какой она бьёт из пожарного рукава, благодаря чему кальмар способен двигаться со скоростью до 40 км/ч. Клювом, очень крепким и острым, он может перебить стальной кабель. По свидетельству очевидцев, кальмар буквально в клочья раздирает 20-килограммовую рыбину. Этот свирепый хищник очень опасен и для человека. В книге Фрэнка Лейна «Царство осьминога» утверждается, что «человек, упавший за борт в местах, где обитает много кальмаров, не проживёт и полминуты».

Чтобы «зарядиться» энергией, этому обитателю океана требуется много кислорода — не менее 50 л в час. Поступающий из морской воды кислород разносится по телу кальмара с помощью особого белка, содержащего медь, — гемоцианина (от *греч.* «гема» — «кровь» и «кианос» — «лазурный», «голубой»).

Стоит заметить, что в крови позвоночных кислород «транспортируют» атомы железа в составе гема — особой сложной молекулы, которая входит в состав белка гемоглобина. Им буквально нашпигованы красные кровяные клетки — эритроциты. Молекула гемоглобина содержит четыре гемовых фрагмента, каждый из которых способен связать молекулу кислорода. В отличие от гемоглобина, в гемоцианине атомы меди непосредственно связаны с белковыми молекулами, которые не включены ни в какие клетки, а свободно «плавают» в крови. Зато одна молекула гемоцианина

способна связать до 200 атомов меди. И ещё одна особенность гемоцианина — его молекулы имеют огромные даже для белков размеры. У «обычных» белков, входящих в состав яиц, молока, мышц, молекулярная масса колеблется в пределах от 6 тыс. до 1 млн., а молекулярная масса гемоцианина может достигать 10 млн.! Это один из самых крупных белков; больше по размеру и массе только белковые комплексы у вирусов.

Гемоцианин — очень древний белок. Он устроен проще, чем гемоглобин и не так эффективен. Тем не менее при малом содержании кислорода в морской воде гемоцианин довольно успешно снабжает им ткани холоднокровных животных. Так, давление кислорода в жабрах лангуста составляет всего 7 мм рт. ст. (930 Па), а в тканях — 3 мм рт. ст.; причём концентрация этого газа в крови лангуста в 20 раз выше, чем в морской воде.

Кроме кальмаров, кислород переносится «голубой кровью» также у десятиногих ракообразных (омары, крабы, креветки). Гемоцианин найден у всех головоногих моллюсков (осьминоги, кальмары, каракатицы), разнообразных улиток, пауков и др. А вот у морских гребешков, устриц и других двустворчатых моллюсков его нет.

Количество гемоцианина в крови может быть самым разным. Так, у шустрых осьминога и мечехвоста (морское животное типа членистоногих) концентрация этого необычного белка доходит до 10 г в 100 мл крови — почти столько же гемоглобина в крови человека. В то же время, у малоподвижного съедобного моллюска морское ушко *Haliotis tuberculata* в 100 мл крови всего 0,03 г гемоцианина. Это и понятно: чем более активно животное,
чем больше кислорода необходимо ему для восполнения энергетических затрат, тем выше в крови концентрация белка, переносящего кислород.

Гемоцианин был открыт в 60-х гг. XIX в., когда биологи заметили, что кровь головоногих моллюсков при прохождении через жабры окрашивается в голубой цвет. А в 1878 г. бельгийский физиолог Леон Фредерик доказал, что голубой цвет вызван реакцией кислорода с медьсодержащим белком, который он назвал гемоцианином. Когда последний теряет кислород, он, в отличие от гемоглобина, становится бесцветным. Примечательно, что всю работу по изучению нового белка Фредерик выполнил в течение одного дня.

Из гемоцианина нетрудно полностью извлечь медь. Для этого достаточно обработать белок в отсутствие кислорода реактивом, который прочно связывается с ионами одновалентной меди. Таким же способом можно определить содержание мели в гемоцианине. Лишённый этого металла, он теряет способность переносить кислород. Но если потом ввести в раствор белка ионы Cu^{+}, гемоцианин восстанавливает свою физиологическую активность. Так было доказано, что в отсутствие кислорода медь гемоцианина находится в степени окисления +1. При избытке же этого газа происходит частичное окисление металла. При этом всегда на одну связанную гемоцианином молекулу кислорода приходится два атома меди. Таким образом, кислород окисляет ровно половину атомов меди. Это ещё одно отличие гемоцианина от значительно более распространённого в животном мире гемоглобина, в котором все атомы железа равноценны и имеют заряд +2 как в свободном состоянии, так и в комплексе с кислородом.

род, «чувствует», что произошло с соседкой. Её структура тоже начинает меняться. В итоге вторая субъединица связывает кислород легче, чем первая. Присоединение кислорода к третьей и четвёртой субъединицам происходит с ещё меньшими трудностями. Как видно, субъединицы помогают друг другу в работе. Для этого-то гемоглобину и нужна четвертичная структура. Оксид углерода CO (в просторечии угарный газ) связывается с железом в геме в сотни раз прочнее кислорода. Угарный газ смертельно опасен для человека, поскольку лишает гемоглобин возможности присоединять кислород.

А ЕЩЁ БЕЛКИ...

...Служат питательными веществами. В семенах многих растений (пшеницы, кукурузы, риса и др.) содержатся пищевые белки. К ним относятся также альбумин — основной компонент яичного белка и казеин — главный белок молока. При переваривании в организме человека белковой пищи происходит гидролиз пептидных связей. Белки «разбираются» на отдельные аминокислоты, из которых организм в дальнейшем «строит» новые пептиды или использует для получения энергии. Отсюда и название: греческое слово «пептос» означает «переваренный». Интересно, что гидролизом пептидной связи управляют тоже белки — ферменты.



Полный набор аминокислот живой организм получает с пищей, содержащей белки и свободные аминокислоты.

...Участвуют в регуляции клеточной и физиологической активности. К подобным белкам относятся многие *гормоны* (от *греч.* «гормао» — «побуждаю»), такие, как инсулин, регулирующий обмен глюкозы, и гормон роста.

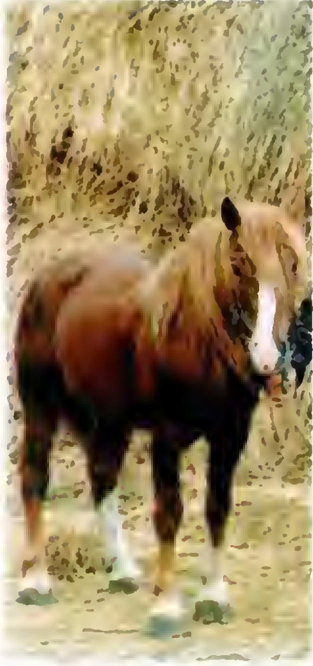
...Наделяют организм способностью изменять форму и передвигаться. За это отвечают белки актин и миозин, из которых построены мышцы.

...Выполняют опорную и защитную функции, скрепляя биологические структуры и придавая им прочность. Кожа представляет собой почти чистый белок коллаген, а волосы, ногти и перья состоят из прочного нерастворимого белка кератина.

ЧТО ЗАПИСАНО В ГЕНАХ

Последовательность аминокислот в белках кодируется генами, которые хранятся и передаются по наследству с помощью молекул ДНК (см. статьи «Хранитель наследственной информации. ДНК» и «Экспрессия генов»). Пространственную структуру белка задаёт именно порядок расположения аминокислот. Получается, что не только первичная, но и вторичная, третичная и четвертичная структуры белков составляют содержание наследственной информации. Следовательно, и выполняемые белками функции запрограммированы генетически. Громадный перечень этих функций позволяет белкам по праву называться главными молекулами жизни. Поэтому сведения о белках и есть то бесценное сокровище, которое передаётся в природе от поколения к поколению.

Интерес человека к этим органическим соединениям с каждым годом только увеличивается. Сегодня учёные уже расшифровали структуру многих белковых молекул. Они выясняют функции самых разных белков, пытаются определить взаимосвязь функций со структурой. Установление сходства и различий у белков, выполняющих аналогичные функции у разных живых организмов, позволяет глубже проникать в тайны эволюции.



Конская грива содержит белок кератин.

493

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО. ЖИРЫ



Бюст Марселена Бертло работы Огюста Родена. Музей Родена. Франция.



Надгробный памятник Карлу Шееле в Стокгольме.

ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

В 1811 г. французский химик Луи Никола Воклен принёс в лабораторию образец прогорклого жира и предложил своему ученику Мишелю Эжену Шеврёлю (1786—1889) сделать его анализ. Шеврёль занялся исследованием этой новой, в сущности, темы, серьёзно увлёкся и... стал основоположником химии жиров.

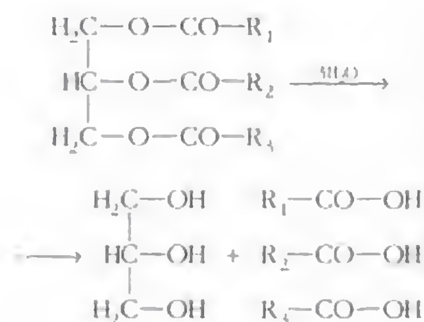
Он первым выяснил строение жиров и изучил процесс их омыления, а также получил в индивидуальном виде многие жирные кислоты.

Ко времени начала его исследований о жирах было известно немного. В XVII в. немецкий учёный, один из первых химиков-аналитиков, Отто Тахений (1652—1699) выступил с гипотезой о том, что жиры содержат «скрытую кислоту». В середине следующего столетия французский химик Клод Жозеф Жоффруа (1685—1752) обнаружил, что при разложении мыла (его готовили тогда варкой жира со щёлочью) кислотой образуется жирная масса. А в 1779 г. знаменитый шведский химик Карл Вильгельм Шееле, нагрев оливковое масло с влажным глётом PbO, получил новое жидкое вещество сладковатого вкуса. Повторив опыты со свиным салом, сливочным маслом и другими жирами, учёный убедился в том, что обнаруженное им вещество входит в состав и растительных, и животных жиров, и назвал его «сладким началом масел». Кроме того, Шееле выявил в продуктах гидролиза жиров неизвестные ранее химические соединения — монокарбоновые (жирные) кислоты.

Формула «сладкого начала масел», или глицерина (от *греч.* «гликис» — «сладкий»), как назвал это вещество Шеврёль, была установлена значительно позднее — лишь в 1854 г. французскими химиками Марселеном Бертло и Шарлем Вюрцем.

Оказалось, что это трёхатомный спирт $HO—CH_2—CH(OH)—CH_2—OH$,

т. е. соединение с тремя гидроксильными группами. И каждая может связать остаток карбоновой кислоты с образованием сложного эфира — глицерида. Если это сделают все три гидроксильные группы, получатся триглицериды. Именно из них состоят в основном масла и жиры. При гидролизе они распадаются на глицерин и свободные кислоты:



где R_1, R_2, R_3 — углеводородные радикалы. Они и определяют внешний вид, а также физические и химические свойства жиров. Если углеводородные цепи длинные, а двойных связей в них нет или их немного, получаются твёрдые (при комнатной температуре) вещества, например свиное сало, бараний жир, пальмовое масло. Дело в том, что длинные насыщенные углеводородные цепи отличаются большой гибкостью, что позволяет молекулам жиров плотно упаковываться с образованием кристаллов. Двойные связи затрудняют плотную упаковку углеводородных цепей — вот почему подсолнечное масло, например, жидкое.

В 1854 г. Марселену Бертло удалось осуществить обратную реакцию, т. е. синтезировать жироподобные соединения из глицерина и карбоновых кислот. Для химиков такой синтез — его принято называть «встречным» — лучшее доказательство правильного определения химического строения нового вещества.

ЧЁТ ИЛИ НЕЧЕТ?

Если выписать названия насыщенных жирных кислот с числом атомов углерода в цепочке *n*, то обнаружится удивительная вещь: при $n>10$ все кислоты с чётным числом атомов углерода именуются по природному источнику, в котором они встречаются или из которого впервые выделены. Названия же «нечётных» кислот (кроме маргариновой), как и соответствующих углеводородов, образованы от греческих или латинских числительных; например, ундециловая означает



Масляная, капроновая, маргариновая, стеариновая кислоты.

просто «одиннадцатая» (*лат.* undecim — «одиннадцать»).

Объясняется такое «неравноправие» тем, что природные жиры за очень редким исключением содержат жирные кислоты только с чётным числом атомов углерода в цепи. Это связано с особенностями синтеза таких кислот в организме. Процесс идёт в печени, стенках кишечника, лёгочной ткани, костном мозге; а начинается с производного уксусной кислоты ($n=2$), к которому в результате цепочки превращений каждый раз присоединяются по два углеродных атома. В итоге образуются только цепи с чётным числом атомов углерода и, как правило, неразветвлённые. Лишь в отдельных случаях биосинтез жирных кислот начинается с производного пропионовой кислоты ($n=3$); вот тогда у кислот нечётное число атомов углерода.

n	Название кислоты	Природный источник
11	Ундециловая	—
12	Лауриновая	Лавровое масло (старое название кислоты — «лавровая»)
13	Тридециловая	—
14	Миристиновая	Масло миристиковых растений (например, мускатного ореха)
15	Пентадециловая	—
16	Пальмитиновая	Пальмовое масло (из ядер кокосового ореха)
17	Маргариновая	—
18	Стеариновая	Сало и другие жиры (от *греч.* «стеар» — «жир», «сало»)
19	Нонадециловая	—
20	Арахиновая	Масло земляного ореха — арахиса
21	Генэйкозановая	—
22	Бегеновая	Бегеновое масло (из семян некоторых растений)
23	Трикозановая	—
24	Лигноцериновая	Смола букового дерева (от *лат.* lignum — «дерево»)
25	Пентакозановая	—
26	Церотиновая	Пчелиный воск (от *лат.* cera — «воск»)
27	Гептакозановая	—
28	Монтановая	Горный воск (от *лат.* mons [montis] — «гора»)
29	Нонакозановая	—
30	Мелиссиновая	Пчелиный воск (от *греч.* «мелисса» — «пчела», «мед»)



Источники природных жирных кислот.

МАРГАРИНОВАЯ КИСЛОТА — ОШИБКА ШЕВРЁЛЯ?

Знакомый каждому из нас маргарин получил своё название от греческого слова «маргарон» — жемчуг. Придумал его химик Мишель Эжен Шеврёль, а произошло это более чем за 50 лет до получения маргарина. Работая с самыми разнообразными жирами — от козьего сала до тюленьего жира, учёный смог выделить новые химические соединения — монокарбоновые (жирные) кислоты,

которым сразу же давал названия. Иные из них не прижились, но некоторые — например, олеиновая, стеариновая — стали общепризнанными.
В самом начале работы над жирами Шеврёль выделил из свиного сала кислоту, которую назвал маргариновой (вероятно, вещество в виде шариков напомнило ему о жемчуге). Авторитет учёного был настолько велик, что почти полвека никто не ставил под сомнение результаты его исследований. Маргариновую кислоту рассматривали как одну из самых распространённых в природе жирных кислот. При этом считалось, что её формула $C_{16}H_{33}COOH$. Но когда в 1857 г. кислоту с таким со-ставом синтезировали в лаборатории, то обнаружилось, что она отличается от «маргариновой кислоты» Шеврёля. К ней на десятки лет потеряли интерес: кому нужна искусственно полученная в малых количествах кислота, когда подобные ей можно извлекать тысячами тонн из природных жиров.
Причина ошибки Шеврёля выяснилась лишь в середине XX в. Оказалось, что он имел дело со смесью равных количеств пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) и стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$) кислот. Коварство данной смеси в том, что её невозможно разделить на компоненты даже многократной кристаллизацией из растворителя: каждый раз в осадок выпадают кристаллы одного и того же состава с постоянной температурой плавления. Подобные смеси называются *эвтектическими* (от *греч.* «эвтектос» — «легко плавящийся»). Если всего этого не знать, то по результатам химического анализа вещества получится усреднённая формула — $C_{16}H_{33}COOH$. Когда ситуация прояснилась, в химических справочниках стали писать: «В природе маргариновая кислота не найдена». Однако на этом история не закончилась. В 1947 г. появилась публикация группы американских химиков о том, что из собранных в парикмахерских 45 кг (!) волос извлекли с помощью кипящего эфира около 200 г смеси различных жирных кислот. При тщательном её разделении получили кислоту с 1 7 атомами углерода — она составила 6 % смеси.
В 1954 г. маргариновую кислоту выделили и из бараньего жира. Её там оказалось немного — только 1,2 %, но главное, что она всё-таки есть. В следующем году некоторые жирные «нечётные» кислоты удалось извлечь из акульей печени, затем — из жира канадского овцебыка и, наконец, из молочного жира. Следовательно, и в сливочном масле, и в маргарине маргариновая кислота обязательно присутствует — правда, её там очень мало.
Вот каким долгим и трудным был путь, которым прошли химики, прежде чем смогли ответить на такой, казалось бы, странный вопрос: есть ли в маргарине маргариновая кислота?
ЖИРЫ,
ЭНЕРГИЯ И ПИТАНИЕ
Жиры наряду с белками и углеводами составляют основу питания человека. Они — самый эффективный источник энергии: 1 г жиров при полном окислении в клетках организма даёт 9,5 ккал (40 кДж) энергии. Это вдвое больше, чем можно получить из белков или углеводов. Для сравнения: сгорание 1 г бензина даёт 42 кДж, 1 г каменного угля — 31 кДж, 1 г сухой древесины — 15 кДж. Так что жир по праву следует считать высококалорийным «топливом». Оно расходуется преимущественно для поддержания нормальной температуры нашего тела, а также на работу различных мышц. Даже когда человек спит, ему на покрытие энергетических расходов (так называемый основной обмен) каждый час требуется около
350 кДж энергии; примерно такова же мощность электрической 100-ваттной лампочки.
Жирная пища с незапамятных времён ассоциировалась с богатством и благополучием. В Библии она упоминается под названием «тук», причём нередко в иносказательном смысле — для обозначения отборных продуктов. «...Я дам вам лучшее в земле Египетской, — говорит фараон Иосифу, — и вы будете есть тук земли» (Быт. 45.18). На средневековых пирах основным блюдом было жирное мясо. Согласно словарю В. И. Даля, на Руси тучными называли упитанных, здоровых людей, а также обильные, плодоносные поля и луга. На картинах Рубенса можно видеть множество тучных фигур, в XVll в. олицетворявших красоту, богатство и благополучие. Прошло время, и вкусы изменились: на пороге XXl столетия эталоном красоты и здоровья



служат не тучные, как сотни лет назад, а стройные спортивные фигуры.

КАК УСВАИВАЮТСЯ ЖИРЫ

Учёные долго не могли понять, как же усваиваются организмом жиры. В 60-х гг. XX в. сотрудники американской фирмы Procter & Gamble Фред Матсон и Роберт Волпенхейм установили, что жиры в пищеварительном тракте гидролизуются, но не до конца. Две крайние эфирные связи в молекуле триглицерида расщепляются под действием воды, а центральная остаётся неизменной. Гидролиз начинается уже в желудке под влиянием содержащегося в слюне фермента липазы (от *греч.* «липос» — «жир»), которого особенно много у маленьких детей. Затем в дело вступает липаза, вырабатываемая поджелудочной железой. Из желудка жир периодически выбрасывается в тонкий кишечник. Этот процесс регулируется продуктами гидролиза — моноглицеридами и жирными кислотами, которые из кишечника «сигнализируют» желудку, что пора пропустить очередную порцию жира или же, наоборот, задержать её в желудке, чтобы облегчить переваривание в кишечнике. Как подаются эти сигналы, пока неясно. Длительное чувство сытости («полного желудка») после жирной пищи как раз и связано с замедленным переходом жиров из желудка в кишечник.

Липаза не растворяется в жирах. Поэтому реакция гидролиза идёт лишь на поверхности частиц жира, окружённых водным раствором. Максимально увеличить поверхность контакта помогают вырабатываемые печенью жёлчь и жёлчные кислоты. В их присутствии жир дробится на мельчайшие капельки, с которыми липаза легко справляется.

А затем продукты гидролиза — моноглицериды и жирные кислоты должны пройти через стенки клеток кишечника, чтобы потом попасть в кровь. Стенки пропускают только водные растворы. Поэтому жирные кислоты и моноглицериды, а также жёлчные кислоты собираются в особые агрегаты — мицеллы (подробнее см. статью «Эти загадочные коллоиды»).



Три грации с картины Питера Рубенса явно далеки от современной моды на худощавость.

Они проникают в клетки кишечника и там образуют новые молекулы триглицеридов, которые объединяются в мелкие жировые капельки, покрытые снаружи белком. В таком виде они с током крови переносятся по организму.

ПОЧЕМУ ВЕРБЛЮДЫ ВЫНОСЛИВЫ

Известно, что верблюд в состоянии прожить без питья до полутора месяцев. Воду в это время он «добывает» за счёт постепенного окисления содержащихся в горбах запасов жира, которые могут достигать 120 кг. Если считать, что жир состоит из эфира глицерина и самой распространённой жирной кислоты — стеариновой, то при полном его окислении выделится 133 кг воды: $2C_{57}H_{110}O_6+163O_2=114CO_2+110H_2O$! При этом верблюды получают много энергии, вот почему они очень выносливы. Кстати, и для человека ограничение в питье (конечно, в разумных пределах) — один из эффективных способов избавиться от излишнего жира, который будет окисляться, стремясь восполнить недостаток воды в организме.

ЧЕМ СЛАДКОЕ ЛУЧШЕ ЖИРНОГО

Физиологи установили, что при физической нагрузке, которая в 10 раз превышает привычную, человек, соблюдающий жировую диету, лишается сил уже через полтора часа. А вот углеводная диета позволяет выдержать такую же нагрузку в течение четырёх часов. Оказывается, получение организмом энергии из жиров — процесс длительный. Это объясняется малой реакционной способностью жиров, особенно их углеводородных цепей. Углеводы же, хотя и дают меньше энергии, чем жиры, однако выделяют её намного быстрее. Поэтому, если предстоит основательная физическая нагрузка, предпочтительнее подкрепиться сладким, а не жирным.

СКОЛЬКО И КАКИХ ЖИРОВ НАДО ЧЕЛОВЕКУ

Роль жиров в питании часто представляют однобоко, считая их только поставщиками энергии. Однако они выполняют и другие функции. Жиры служат теплоизолятором, входят в состав

клеточных компонентов, в том числе мембран, используются для синтеза очень важных для организма соединений — простагландинов, которые принимают участие чуть ли ни во всех биологических процессах. Употребление пищи без жира ведёт к нарушениям деятельности центральной нервной системы, ослаблению иммунитета.

Жиры содержатся практически в любом продукте питания. В небольшом количестве они есть даже в картофеле (0,4%) и хлебе (1—2%). В молоке обычно 2—3% жира, если оно специально не обезжирено, а вот в постном мясе — до 33%. Всё это так называемый скрытый жир, присутствующий в продукте в виде отдельных мельчайших частиц. К жирам же почти в «чистом виде» относятся сало, сливочное и растительное масло, маргарин.

При длительном хранении жиры портятся — прогоркают: под действием воздуха, света, микроорганизмов образуются свободные жирные кислоты и продукты их превращения, обычно с очень неприятным запахом и вкусом. Срок годности увеличивается при низкой температуре и в присутствии консервантов — чаще всего это поваренная соль.

В мире ежегодно производят десятки миллионов тонн жиров, из них две трети идёт в пищу, остальное используется для технических целей.

При правильном питании примерно треть потребляемых человеком жиров должны составлять жидкие растительные — в них содержится ненасыщенные жирные кислоты с двойной углерод-углеродной связью. Самая распространённая из таких кислот — олеиновая (от *лат.* oleum — «масло») CH_3—$(CH_2)_7$—CH=CH— $(CH_2)_7$—COOH. Особенно важны полиненасыщенные кислоты с несколькими двойными связями: линолевая

CH_3—$(CH_2)_4$—CH=CH—CH_2—

CH=CH—$(CH_2)_7$—COOH с двумя двойными связями, линоленовая CH_3— $(CH_2CH=CH)_3$—$(CH_2)_7$—COOH — с тремя и арахидоновая CH_3—$(CH_2)_3$— $(CH_2$—$CH=CH)_4$—$(CH_2)_3$—COOH — с четырьмя. Именно они обладают наибольшей биологической активностью. Организм человека синтезировать такие кислоты не может и должен получать их готовыми с пищей (как витамины). По аналогии с аминокислотами полиненасыщенные жирные кислоты получили название «незаменимых».

Есть в жирах и другие полезные компоненты. Так, растительные масла, особенно подсолнечное, богаты токоферолом (витамином Е). Имеется в них и β-ситостерин — антагонист вредоносного холестерина, откладывающегося на внутренних стенках кровеносных сосудов, что приводит к серьёзному заболеванию — атеросклерозу. В сливочном масле, прежде всего из «летнего» молока, немало оранжево-жёлтого β-каротина (это предшественник витамина А в организме). Вот почему чистые (без примесей) растительные масла бесцветны, а сливочное масло имеет жёлтый цвет. У неочищенного (нерафинированного) растительного масла образуется осадок, содержащий очень полезные вещества — фосфолипиды.

В последнее время разработаны методы синтеза искусственных жиров, в которых остатки жирных кислот связаны не с глицерином, а с другими соединениями, содержащими

ШОКОЛАД

Главная составная часть шоколада — масло, которое выделяют из какао-бобов. Плоды этого диковинного дерева были завезены в Европу из Америки Христофором Колумбом. Ацтеки использовали их для приготовления особого напитка «чокоатль» («горькой воды»), отсюда и название «шоколад». Его употребляли в пищу с перцем. Испанские кондитеры уже в XVII в. научились готовить и какао, и шоколад.

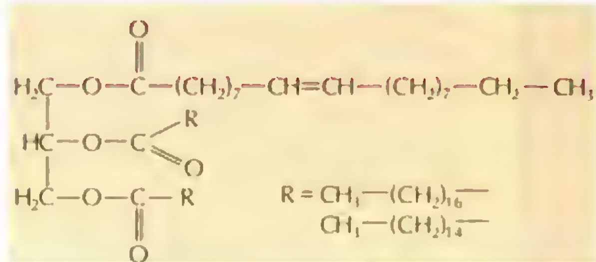
Сегодня плантации какао можно встретить не только в Америке, но также в Африке и Азии. Технология переработки плодов достаточно трудоёмка. Сначала высушенные на солнце какао-бобы очищают — полируют специальными машинами или ступнями ног (у народов островов Атлантического океана эта процедура получила название «танец какао»). В мельницах бобы

истирают в порошок и прессуют его — так выделяют какао-масло. В среднем какао-бобы содержат 53—57% масла. Остаток от прессования, содержащий около 20 % масла, перерабатывают в какао-порошок. Полученное какао-масло очищают и используют для производства шоколада.

Большинство растительных жиров и масел при комнатной температуре находятся в жидком состоянии. Какао-масло при нормальных условиях твёрдое. Есть у него и ещё одна важная особенность. Как правило, масла не имеют определённой температуры плавления: при нагревании они постепенно размягчаются. Масло какао — исключение: оно плавится около 34 °С в очень узком температурном интервале. Все знают, что хороший шоколад «тает во рту, а не в руках». Действительно, при нагреве почти до температуры плавления он сохраняет хрупкость, а попадая в рот, легко тает.

Способность какао-масла плавиться в узком температурном интервале объясняется тем, что в его состав входят сходные между собой вещества — триглицериды олеиновой $C_{17}H_{35}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ кислот.

Производство шоколада — непростой технологический процесс. Ведь молекулы веществ, образующих какао-масло, при затвердевании могут упаковываться шестью различными способами! Но только при определённой их упаковке образуется достаточно прочная кристаллическая структура, и масло плавится около 34 °С.





Чтобы получить какао-масло нужной модификации, кондитеры поступают так: расплавленный шоколад медленно охлаждают до начала кристаллизации, а затем вновь слегка нагревают, доводя до температуры лишь немного ниже 34 °С. Для стабилизации образующейся массы в шоколад добавляют эмульгатор — обычно это *лецитин* (вещество класса *фосфолипидов* — сложных эфиров глицерина, образованных карбоновыми кислотами и фосфорной кислотой).

Часто, когда плитки шоколада долго хранят, они рассыпаются или покрываются сероватым налётом, похожим на плесень. Однако это не означает, что шоколад не пригоден: химический состав его не изменился. Просто какао-масло перешло в другую модификацию (или же на поверхности проступили кристаллики сахара).

Как правило, в состав шоколада входит какао, которое придаёт ему тёмный цвет, белый же шоколад его не содержит. Среди ингредиентов молочного шоколада — сухое молоко или сливки. При изготовлении дешёвых сортов шоколада не соблюдают строгий температурный режим кристаллизации какао-масла, и оно затвердевает в виде смеси различных модификаций. Чтобы такой шоколад не рассыпался, добавляют большее количество эмульгатора. Иногда вместо масла какао в кондитерской промышленности используют менее дорогие твёрдые растительные масла — кокосовое или пальмовое. Но в этом случае полученное изделие уже нельзя считать шоколадом.

несколько гидроксильных групп (к ним относится, например, обычный сахар). Оказалось, что липаза «не умеет» расщеплять искусственный жир, поэтому он не проникает в клетки кишечника и не усваивается организмом. Других же ферментов для этой цели природа не создала, так как ей никогда не приходилось встречаться ни с чем подобным. Искусственный жир, в молекуле которого от шести до восьми остатков ненасыщенных жирных кислот, стал основой нового диетического продукта — олестры. Для её приготовления используют в основном олеиновую кислоту, получаемую из растительного масла. На вкус продукт практически неотличим от «настоящего» жира и может с успехом применяться для выпечки и жарки.

НА СЛАДКОЕ. УГЛЕВОДЫ



Приготовление сахара в XVI в. Старинная гравюра.

В бескрайнем мире органических веществ есть соединения, о которых можно сказать, что они состоят из углерода и воды, т. е. имеют формулу $C_n(H_2O)_m$. Они так и называются — углеводы.

Простейшие углеводы (моносахариды) с химической точки зрения представляют собой органические соединения, содержащие гидроксильные и карбонильные группы (альдегидоспирты, кетоспирты).

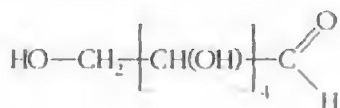
Из этих групп, как из отдельных звеньев, построены более сложные молекулы: дисахариды (с двумя моносахаридными фрагментами) и полисахариды (в их молекулах таких фрагментов больше двух). Состав дисахаридов и полисахаридов уже нельзя выразить формулой $C_n(H_2O)_m$, однако по традиции их тоже относят к углеводам. Поскольку многие из них на вкус сладкие, этот класс веществ называют ещё и *сахарами.*

МОНОСАХАРИДЫ

Каждая молекула моносахарида содержит несколько гидроксильных групп и одну карбонильную группу. Большинство моносахаридов — бесцветные кристаллические вещества, прекрасно растворимые в воде. Многие моносахариды очень трудно выделить из раствора в виде кристаллов, так как они образуют вязкие растворы *(сиропы),* состоящие из различных изомерных форм.

Самый известный моносахарид — виноградный сахар, или глюкоза (от *греч.* «гликис» — «сладкий»), $C_6H_{12}O_6$. Глюкоза принадлежит к классу альдегидоспиртов — соединений, содержащих гидроксильные и альдегидные группы. В молекуле глюкозы пять гидроксильных групп и одна альдегидная. Наличие её в глюкозе можно доказать с помощью реакции «серебряного зеркала».

Формулу глюкозы обычно приводят в сокращённом виде:



*Названия многих сахаров оканчиваются на *-иза.*

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ УГЛЕВОДОВ

Сахароза (тростниковый сахар) была хорошо известна на Древнем Востоке. Её выделяли из сока сахарного тростника, который сгущали и с помощью молока осветляли, а затем промывали известковой водой или раствором золы. Примеси отделялись вместе с образующейся пеной. Сахарный сироп заливали в формы, он медленно кристаллизовался в них, превращаясь в большие куски сахара — сахарные головы. Родиной сахарного тростника считается Индия (слово «сахар» то-

же «родом» из Индии: «сакхара» на языке одного из древних народов полуострова означало сначала просто «песок», а затем — «сахарный песок»). Из Индии это растение было вывезено в Египет и Персию; оттуда через Венецию сахар поступал в европейские страны. Долгое время он стоил очень дорого и считался роскошью. Поисками более доступных природных источников сахара занимался немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф. В трактате, изданном в 1747 г., он описал свои опыты по получению сахара из свёклы. К концу XVIII в. в Германии вывели сорт свёклы с повышенным содержанием сахара — сахарную свёклу. В 1796—1802 гг.
ученик Маргграфа Франц Карл Ахард (1753—1821) разработал способ выделения сахара из свёклы, положивший начало производству сахара не из привозного тростника, а из местного сырья. Постепенно из дорогого лакомства сахар превратился в дешёвый и доступный каждому продукт питания.

Фруктоза была впервые выделена из «медовой воды» в 1792 г. русским химиком Товием Егоровичем Ловицем, а глюкоза открыта в 1802 г. Химия полисахаридов получила развитие после того, как в 1811 г. русский химик Константин Сигизмундович Кирхгоф впервые осуществил гидролиз крахмала.

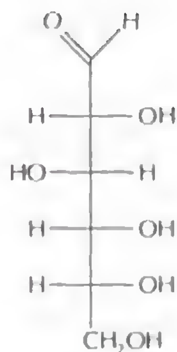
Такая запись подразумевает не только глюкозу, но и семь изомерных ей сахаров — аллозу, альтрозу, маннозу, гулозу, идозу, галактозу, талозу, отличающихся пространственным расположением ОН-групп и атомов водорода при различных атомах углерода. С учётом расположения групп в пространстве формулу глюкозы правильнее изображать, как показано на схеме на полях.

Глюкоза (а также любой другой из семи изомерных ей сахаров) может существовать в виде двух оптических изомеров, молекулы которых являются зеркальным отображением друг друга — *D*- и *L*-форм (см. статью «Азбука живой материи. Белки»). Интересно, что в природных соединениях обнаружен только D-изомер глюкозы, в отличие от аминокислот, которые встречаются в природе только в *L*-форме.

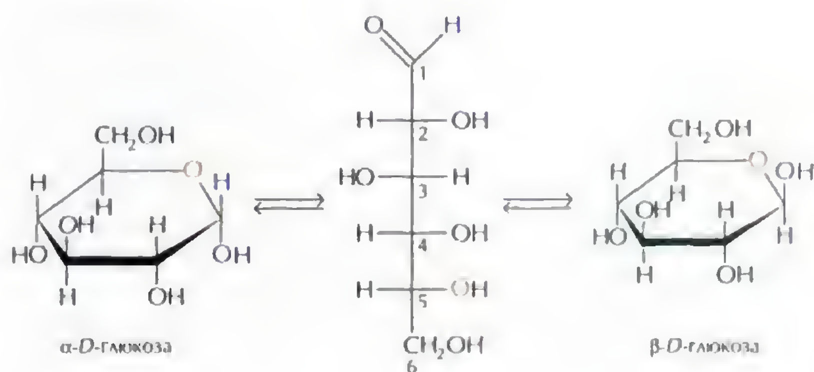
Исследуя глюкозу, учёные, в частности Эмиль Герман Фишер, пришли к выводу, что большая часть её молекул в природе существует в форме не альдегидоспирта, а *полуацеталей* — циклических производных, образующихся при взаимодействии альдегидной группы молекулы с гидроксильной у пятого атома углерода.

Полуацетали *D*- (или *L-)* глюкозы могут существовать в виде двух изомерных форм, различающихся взаимным расположением заместителей, например α-*D*-глюкоза и β-*D*-глюкоза (их называют *аномерами)*. Исследования показали, что в кристаллической *D*-глюкозе молекулы находятся только в виде полуацеталей, а в растворе *D*-глюкозы в виде альдегидоспирта содержится всего 0,024% вещества (в таком растворе около 36% полуацеталя в α-форме и 64% в β-форме). Интересно, что из водного раствора D-глюкоза всегда кристаллизуется в виде α-изомера, в то время как из горячего уксуснокислого раствора выделяется β-изомер.

В молекуле полуацеталя гидроксильная группа при углеродном атоме, который обычно в формулах



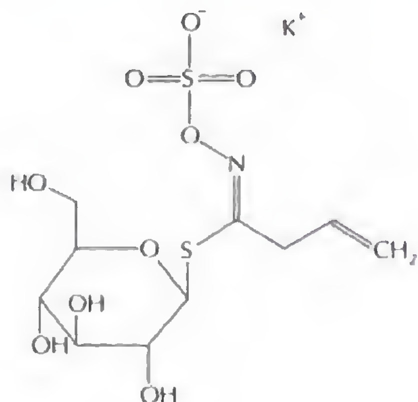
D-Глюкоза.



501



В щелочной среде соли меди (II) образуют с глюкозой ярко окрашенные комплексы (1). При нагревании эти комплексы разрушаются: глюкоза восстанавливает медь до жёлтого гидроксида меди (I) CuOH, который превращается в красный оксид Cu_2O (2—3).

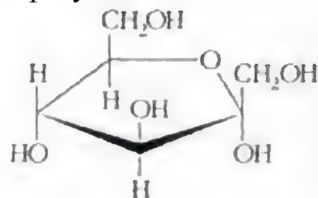


Строение гликозида синигрина, содержащегося в семенах горчицы и хрене. Он состоит из фрагмента D-глюкозы и калиевой соли сероорганического соединения, которое придаёт хрену и горчице характерный жгучий вкус.

изображают крайним справа, обладает особыми свойствами: она является как бы «скрытой» альдегидной группой и поэтому легко вступает в реакции. Например, она может быть замещена на другую молекулу углевода (так образуются дисахариды и полисахариды) и на аминогруппу или остаток гетероциклического соединения (эти производные углеводов называют *гликозидами).*

Глюкоза широко распространена в природе. Её много в спелых фруктах и ягодах, а также в мёде. В связанном виде она входит в состав дисахарида — сахарозы и полисахаридов — крахмала и целлюлозы.

Фруктоза (фруктовый сахар) изомерна глюкозе, но в отличие от неё относится к *кетоспиртам* — соединениям, содержащим кетоновые и карбонильные группы. Подобно глюкозе, фруктоза легко образует циклические полуацетали, только состоят они преимущественно из пятичленных циклов:



В щелочной среде её молекулы способны изомеризоваться в глюкозу, поэтому водные растворы фруктозы восстанавливают гидроксид меди(II) и оксид серебра (реакция «серебряного зеркала»).

Фруктоза — самый сладкий из сахаров. Она содержится в мёде (около 40%), нектаре цветов, клеточном соке некоторых растений.

ДИСАХАРИДЫ

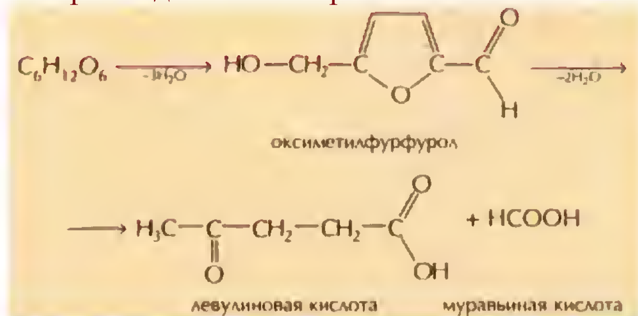
Сахароза (свекольный или тростниковый сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ представляет собой дисахарид, образованный из

остатков α-глюкозы и β-фруктозы (в форме полуацеталей), связанных друг с другом. Однако в отличие от этих моносахаридов сахароза не проявляет в растворе восстановительных свойств — не восстанавливает оксид серебра и гидроксид меди (II). В кислой среде сахароза гидролизуется — разлагается водой на глюкозу и фруктозу. Вот самый простой пример: сладкий чай кажется ещё более сладким, если положить в него ломтик лимона, хотя, конечно, и кислым одновременно. Это происходит благодаря присутствию лимонной кислоты, которая ускоряет распад сахарозы на глюкозу и фруктозу.

При внесении сахарозы в раствор медного купороса в присутствии щёлочи образуется ярко-синий сахарат меди — вещество, в котором атомы металла связаны с гидроксильными группами углевода.

КАРАМЕЛЬ

Когда сахар нагревают выше температуры плавления (до 190 °С), он частично разлагается. При этом выделяется вода и образуется карамель. Это аморфная жёлто-бурая вязкая масса, застывающая при охлаждении. В процессе карамелизации часть молекул сахарозы распадается на глюкозу и фруктозу, которые в дальнейшем разлагаются:



Другая часть молекул вступает в реакции конденсации с образованием окрашенных продуктов (например, карамелена $C_{36}H_{50}O_{25}$ ярко-коричневого цвета). Иногда эти вещества добавляют в некоторые сорта сахара.

КТО САМЫЙ СЛАДКИЙ...

Из сладких веществ, несомненно, самое известное — обыкновенный пищевой сахар (сахароза). В наши дни две трети его мирового производства (более 60 млн. тонн) — это тростниковый сахар, тогда как на долю продукта из сахарной свёклы приходится примерно 35 млн. тонн. Рафинированная (99,9-процентная) сахароза — одно из самых многотоннажных чистых органических соединений,

выпускаемых промышленностью. А головой урожай сахарного тростника — около 1 млрд. тонн (!) — значительно превышает объём заготовок любой другой сельскохозяйственной культуры.

Сахарозу используют как стандарт при сравнении различных сладких веществ, которых известно великое множество. Обычно поступают так: готовят сладкий раствор известной концентрации, а затем разбавляют его водой до тех пор, пока не перестанет чувствоваться сладковатый привкус. Одного человека для таких испытаний недостаточно — ведь вкусовая чувствительность у разных людей неодинакова, поэтому определяют усреднённые данные, обобщая показатели членов специальной комиссии экспертов. Опытный дегустатор чувствует присутствие сахарозы в воде при очень малой концентрации — около 10 ммоль/л, или примерно 0,35 г/л. Интересно, что такие сластёны, как пчёлы, в тысячи раз менее чувствительны к сахару, чем человек: они не считают сладким даже раствор, в литре которого 20 г сахара (т. е. двухпроцентный). Этот странный на первый взгляд факт, становится понятным, если учесть, что в цветочном нектаре сахаров куда больше — от 40 до 70 %. И пчела просто не отвлекается на малопитательные продукты. Фруктоза — самый сладкий из природных сахаров, она в 1,7 раза слаще сахарозы, а вот глюкоза, как оказалось, вопреки распространённому мнению, в 1,3 раза менее сладкая, чем обычный сахар. Если же химическим путём заменить в молекуле сахарозы три гидроксильные группы на атомы хлора, получится вещество, которое слаще сахарозы в 2000 раз!

Другой широко распространённый дисахарид — молочный сахар, или лактоза, содержится в молоке (4—5 %). Лактоза в 3 раза уступает сахарозе в сладости. В диетическом питании широкое распространение получили сорбит $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ (от *лат. Sorbus aucuparia* — «рябина») и ксилит $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$ (от *греч.* «ксилон» — «дерево»). Восстановление глюкозы в сорбит осуществляется в промышленных масштабах при синтезе витамина С. Сладость сорбита в «саха-розных единицах» равна 0,5, тогда как у ксилита она в 4 раза выше. Ощущение сладкого вкуса от этих веществ сохраняется дольше, чем от сахарозы, одновременно они немного «холодят» язык. С химической точки зрения это, собственно, и не сахара' вовсе, а многоатомные спирты вроде глицерина. Вот почему для усвоения сорбита и ксилита не требуется инсулин и их могут употреблять больные сахарным диабетом, организм которых не способен усваивать глюкозу. Применяют их в качестве подсластителей пиши и желающие похудеть: эти вещества малокалорийны.

КАК СОЗРЕВАЮТ ПЛОДЫ

Хорошо известно, что неспелые яблоки, груши, сливы и другие плоды жёсткие и кислые на вкус. Созревая, они постепенно становятся мягче и слаще. Отчего же это происходит?

Кислый вкус плода объясняется тем, что в его состав входят органические кислоты — яблочная, винная и лимонная. По мере созревания концентрация этих веществ понижается: они расходуются в процессе дыхания растения, окисляясь до углекислого газа и выделяя энергию, необходимую для жизнедеятельности плода. Фрукты становятся слаще и за счёт того, что в них увеличивается содержание глюкозы, образующейся при распаде (гидролизе) крахмала.

В клетках плодов много пектиновых веществ — высокомолекулярных соединений, построенных из остатков галактуроновой кислоты (производного галактозы) или её эфиров.

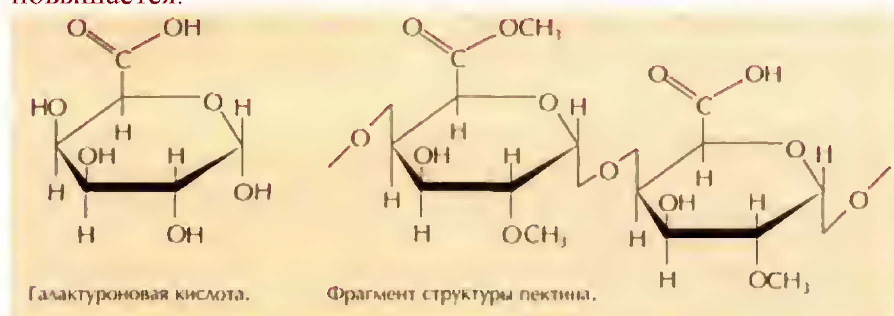
По мере созревания (а также при хранении) под действием ферментов связи между отдельными молекулами галактуроновой кислоты разрываются, пектиновые вещества переходят в водорастворимую форму — и плод становится более рыхлым и мягким. Сходные процессы протекают и при варке овощей и фруктов.

Пектиновые вещества легко образуют студенистые растворы (гели), особенно при нагревании в присутствии углеводов, например, когда варят варенье, готовят джем и мармелад. При этом пектиновые вещества из фруктов переходят в раствор, который постепенно загустевает. В получившемся геле молекулы пектина образуют пространственную трёхмерную сетку. Её пустоты заполняет вода с растворёнными в ней веществами (сахарами, минеральными солями). В

кондитерской промышленности для производства джемов используют пектины, специально выделенные из лимонных корок или яблок.

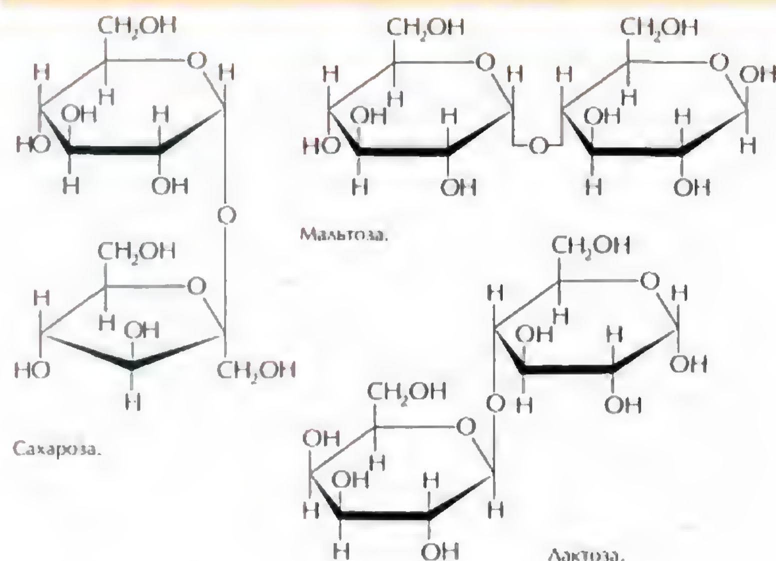


У спелого плода и окраска ярче, чем у незрелого. Это связано с тем, что в процессе созревания активность некоторых ферментов, ответственных за синтез красителей (каротинов, антоцианов), повышается.



Галактуроновая кислота.

Фрагмент структуры пектина.



Мальтоза.

Сахароза.

Лактоза.

Молекулы одного из изомеров сахарозы — мальтозы (солодового сахара) состоят из двух остатков глюкозы. Этот дисахарид образуется в результате ферментативного гидролиза крахмала.

В молоке многих млекопитающих содержится другой дисахарид, изомерный сахарозе, — лактоза (молочный сахар). По интенсивности сладкого вкуса лактоза значительно (в три раза) уступает сахарозе.

ПОЛИСАХАРИДЫ

Макромолекулы целлюлозы и крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$ состоят из связанных друг с другом остатков глюкозы и различаются лишь строением мономерного звена, из которого «сплетены» цепочки. У крахмала исходным веще-

ТРОСТНИКОВЫЙ ИЛИ СВЕКЛОВИЧНЫЙ?

Сахар, который вы кладёте в чашку чая или кофе, скорее всего, из сахарной свёклы. Но он мог быть выработан и из сладкого сока других растений. Во многих странах этот продукт получают из сахарного тростника. Хотя с химической точки зрения свекловичный сахар и тростниковый — одно и то же вещество, у них всё же есть отличия. Обнаружить их можно лишь с помощью чувствительного прибора, позволяющего определять соотношение изотопов углерода в образце. В природе углерод встречается в виде двух стабильных изотопов — ^{12}C и ^{13}C, содержание которых, соответственно, 98,892 и 1,108%.

Различие в массах изотопов углерода достаточно велико — около 8 %, и это сказывается на скоростях некоторых химических реакций, идущих в живых организмах. Например, при фотосинтезе растения, поглощая из воздуха углекислый газ, отдают предпочтение более лёгкому изотопу ^{12}C, поэтому во всех живых организмах и продуктах их разложения (угле, торфе, нефти) содержание тяжёлого изотопа ^{13}C немного понижено, тогда как в углекислом газе и карбонатах морского происхождения (известняк из раковин) — повышено.

Какое всё это имеет отношение к свекловичному и тростниковому сахару? И тростник, и свёкла используют для синтеза своей сахарозы углекислый газ из воздуха и воду из почвы. Такое превращение углекислого газа и воды в сложные органические соединения идёт во всех зелёных растениях и называется фотосинтезом. Этот процесс изучал ещё в прошлом веке русский физиолог К. А. Тимирязев (1843—1920), но лишь недавно учёные выяснили, что он может идти двумя путями. Один связан с участием в реакции промежуточного соединения с тремя атомами углерода в молекуле — фосфоглицериновой кислоты $CH_2(OPO_3H_2)$—CH(OH)—COOH. Последующие превращения этого соединения (все они идут с участием биологических катализаторов — ферментов) дают фруктозу, в молекуле которой — шесть атомов углерода. Часть фруктозы изомеризуется в глюкозу, ну а объединить молекулы глюкозы и фруктозы в молекулу сахарозы для ферментной системы уже сущий пустяк. Этот путь синтеза, изложенный во всех учебниках органической химии и биохимии, иногда называют C_3-механизмом — по числу атомов углерода в ключевом промежуточном соединении — фосфоглицериновой кислоте.

В 1966 г. установили, что существует ещё один механизм, в котором ключевое промежуточное соединение — щавелевоуксусная кислота HOOC—CO—CH_2—COOH имеет четыре атома углерода (механизм C_4). Оказалось, что растения по предпочтению того или иного пути фотосинтеза делятся на два класса. Сахарная свёкла принадлежит к C_3-растениям, а сахарный тростник, кукуруза и некоторые другие растения — к C_4-типу. Последние могут усваивать углекислый газ, преобразуя его в органические кислоты, даже ночью, без солнечного света. Утром эти кислоты сразу же используются для последующего синтеза углеводов — уже под действием света. Эта особенность позволяет сахарному тростнику эффективно — и днём, и ночью — вылавливать из воздуха углекислый газ, и фотосинтез идёт весьма продуктивно. Именно поэтому и кукуруза, и сахарный тростник растут очень быстро.

Было установлено также, что C_3-механизм в большей степени, чем механизм C_4, предпочитает лёгкий изотоп ^{12}C. В результате в C_3- и C_4-растениях два изотопа углерода разделяются с разной эффективностью. Так что если порцию сахара сжечь и исследовать образовавшийся при этом углекислый газ на соот-

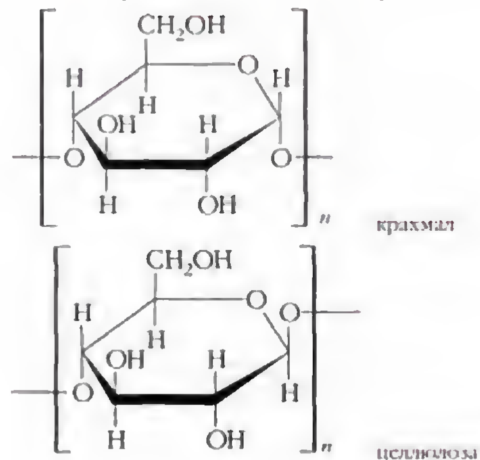


Уборка сахарного тростника.



Разгрузка сахарной свёклы.

ством служит α-глюкоза, а у целлюлозы — β-глюкоза:



Крахмал образуется в растениях из глюкозы. Это как бы энергетический резерв растений, который лег-
ко можно перевести обратно в глюкозу. Он накапливается в семенах зерновых культур и клубнях картофеля в виде крупинок размером 2— 180 мкм. По составу это вещество неоднородно: на 20% состоит из амилозы (соединённых в длинную цепь 1000—6000 остатков α-глюкозы), а на 80% — из амилопектина (разветвлённого полимера, содержащего до 6000 остатков α-глюкозы). У амилозы макромолекулы закручены в спираль, а у амилопектина — имеют шаровидную форму. Крахмал нерастворим в холодной воде, однако в горячей он легко набухает, образуя вязкий коллоидный раствор — крахмальный клейстер.

Полимер, сходный по строению с крахмалом, но с ещё более разветвлённой структурой — гликоген. Он содержится в животных организмах,

БУМАГА

Бумага (от *персидск.* «бомбака» — «хлопок») представляет собой материал, состоящий из тонко переплетённых между собой волокон целлюлозы. Отдельные волокна связаны друг с другом посредством водородных связей, которые возникают между гидроксильными группами.

Бумага была изобретена в конце II в. до н. э. в Китае, где её получали из волокон хлопка и бамбука. В VIII в. н. э. секрет изготовления бумаги стал известен арабам, а в IX в. его переняли византийцы.

В Средние века для изготовления бумаги использовали хлопок, пеньку, а также старое тряпьё — хлопковые и льняные ткани. На специальных мельницах их превращали в порошок, который размешивали в воде для получения густой однородной массы. Лишь в XVIII в. было обнаружено, что удобным исходным веществом для производства бумаги может служить древесина. А первые заводы по переработке древесины в целлюлозу появились только в XIX столетии.

Сегодня целлюлозу, которую выделяют из древесины, по праву можно считать основным сырьём для производства бумаги. В сухой древесине содержится около 40 % целлюлозы, примерно 20 % других углеводов (в форме гемицеллюлозы — полимеров, построенных из молекул фруктозы, галактозы, маннозы и других сахаров), 20—30% лигнина (полимера, состоящего из связанных друг с другом остатков различных фенолоспиртов), а также дубильные вещества, эфирные масла и минеральные соли (натрия, калия, магния). Существует
несколько методов выделения целлюлозы. При переработке древесины хвойных пород применяют сульфитный метод, основанный на кипячении древесных опилок в щёлоке — растворе, содержащем сернистый газ и гидросульфит натрия. Эту операцию проводят в течение 10—12 часов в специальных автоклавах при давлении 0,5 МПа. В таких условиях сопутствующие целлюлозе вещества (в первую очередь, лигнин и гемицеллюлоза) переходят в раствор, а нерастворимый осадок представляет собой чистую целлюлозу. Из щёлока, содержащего продукты взаимодействия лигнина с сернистым газом —

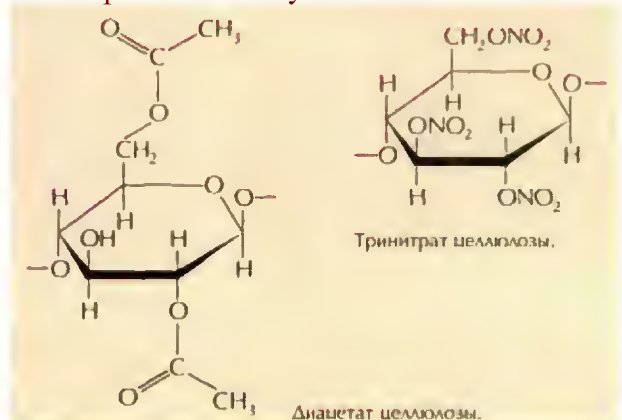


Изготовление бумаги. Гравюра из «Энциклопедии» Д. Дидро.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Подобно другим веществам, содержащим гидроксильные группы, целлюлоза вступает в реакцию этерификации с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров. При этом связи между отдельными фрагментами соединения не разрываются, и возникает полимер, включающий сложно-эфирные группы —COOR—. При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой или её производными (например, уксусным ангидридом) образуются ацетаты целлюлозы, у

которых в каждом звене макромолекулы на эфирные остатки замещены одна, две или три гидроксильные группы.
Ацетаты целлюлозы используются в производстве синтетических волокон (ацетатного волокна).
При нитровании целлюлозы смесью дымящей азотной и концентрированной серной кислот образуется тринитрат целлюлозы, который применяют для приготовления бездымного пороха (пироксилина).
Динитрат целлюлозы служит основным компонентом целлулоида — пластмассы, из которой делают некоторые типы искусственных стёкол.



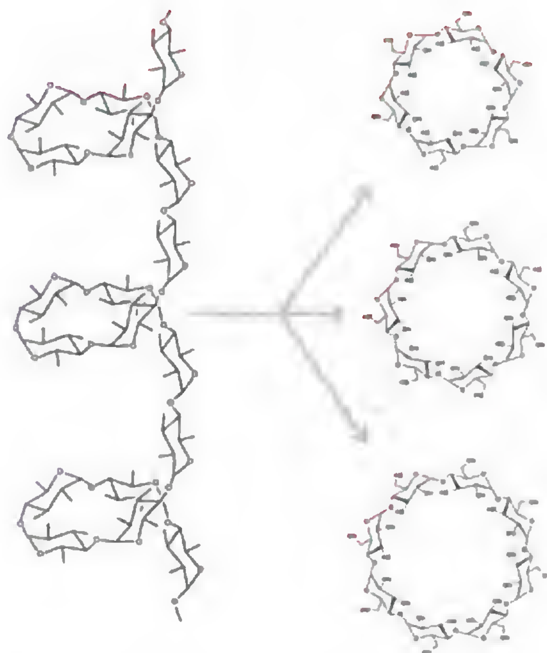


Целлюлозно-бумажный комбинат. Варка целлюлозы.

соли лигносульфокислот, получают дубильные вещества, ванилин, технический этиловый спирт и даже пищевые дрожжи.
Целлюлозу размалывают в специальных барабанах (роллах) до частиц с размером волокон 0,5—2,5 мм. При попадании в воду такие волокна легко набухают, образуя однородную бумажную массу — взвесь целлюлозы в воде. Чтобы придать бумаге необходимые качества (цвет, светонепроницаемость, гладкость, плотность, прочность, пористость), в целлюлозную массу вводят наполнители: глину (каолин), тальк, мел, сульфат бария или оксид титана, различные пигменты, клейкие вещества, дополнительно связывающие между собой волокна целлюлозы. Для проклейки обычно используют смоляной клей, получаемый из канифоли. В состав такого клея
входят соли абиетиновой ($C_{19}H_{29}COOH$) и сходных с ней по составу кислот — резинаты. При добавлении в клей алюмокалиевых квасцов образуется осадок из резинатов алюминия, который обволакивает волокна целлюлозы и придаёт им большую прочность и влагонепроницаемость.
Через специальные отверстия бумажная масса наносится на непрерывно движущуюся сетку, а затем, после многократного отжима, постепенно высыхает. Так формируется бумажное полотно. Чтобы придать бумаге блеск и большую гладкость, полотно слегка увлажняют, а потом пропускают между металлическими и упругими бумажными валами (этот процесс называют каландрированием бумаги). После чего специальными ножами бумагу нарезают на листы.
Макромолекулы целлюлозы, выделенные из древесины, например, сульфитным методом, состоят из 600— 1000 отдельных звеньев ($C_6H_{10}O_5$). Со временем (в результате действия ионов водорода) связи

между некоторыми звеньями рвутся. При этом поверхность бумаги подкисляется, а сама она становится хрупкой и теряет прежний цвет. Сохранность печатных изданий представляет серьёзную научную проблему. Простейшее её решение — обработка пожелтевших листов раствором гидрокарбонатов (например, $Ca(HCO_3)_2$). За счёт этого удаётся понизить их кислотность и хотя бы на время приостановить дальнейшее разрушение. Американские учёные предложили использовать более активное вещество — диэтилцинк $Zn(C_2H_5)_2$, однако применять его надо с осторожностью: он легко воспламеняется на воздухе или в присутствии воды.

507



Продукты гидролиза крахмала — циклодекстрины.

СХЕМА ГИДРОЛИЗА КРАХМАЛА

$(C_6H_{10}O_5)_n$ крахмал

$\downarrow H_2O$

$(C_6H_{10}O_5)_x$ декстрины

$\downarrow H_2O$

$C_{12}H_{22}O_{11}$ мальтоза

$\downarrow H_2O$

$C_6H_{12}O_6$ глюкоза

в частности в печени человека его около 10%. Гликоген хорошо растворим в горячей воде и не образует клейстер. При недостатке питания организм начинает использовать гликоген, расщепляя его до глюкозы.

При гидролизе крахмала постепенно разрываются связи между отдельными фрагментами глюкозы: сначала образуются декстрины, представляющие собой осколки макромолекул крахмала, которые содержат несколько десятков остатков глюкозы, затем дисахарид мальтоза, а конечный продукт этой реакции — глюкоза.

Макромолекулы целлюлозы, или клетчатки (от *лат.* cellula — «клетка»), состоят из 2000—3000 остатков β-глюкозы, связанных друг с другом в волокна слабыми межмолекулярными взаимодействиями (водородными связями). Целлюлоза — основной компонент стенок растительных

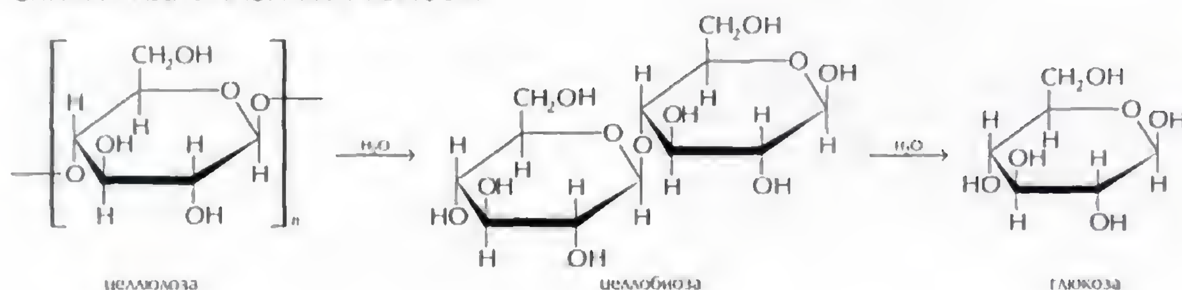
клеток. Она содержится в древесине, в оболочках некоторых плодов (например, семечек подсолнечника). В чистом виде целлюлоза представляет собой белый порошок, не растворимый в воде и не образующий клейстер. Практически чистую целлюлозу представляют собой хлопковая вата и тополиный пух.

Целлюлоза труднее, чем крахмал, подвержена гидролизу. Его проводят в кислотной среде, при этом сначала образуется дисахарид целлобиоза, а затем глюкоза.

На основе очищенной целлюлозы изготавливают прозрачную плёнку — целлофан (в отличие от полиэтиленовой, она не кажется жирной на ощупь и при складывании шуршит), а также искусственное волокно — вискозу (от *лат.* viscosus — «вязкий»).

Попадая в организм, дисахариды (например, сахароза, лактоза) и полисахариды (крахмал) под действием специальных ферментов гидролизуются с образованием глюкозы и фруктозы. Такое превращение можно легко произвести... у себя во рту. Если долго жевать хлебный мякиш, то под действием фермента амилазы содержащийся в хлебе крахмал гидролизуется до глюкозы. При этом во рту возникает сладкий вкус.

СХЕМА ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ





Сахар при взаимодействии с серной кислотой легко обугливается. Образующаяся чёрная пена — результат выделения углекислого газа.

И лишь целлюлоза, хотя и состоит из молекул глюкозы, не представляет для человека никакой питательной ценности. Дело в том, что в нашем организме (в отличие, например, от жвачных животных) не вырабатываются ферменты, расщепляющие макромолекулы целлюлозы на молекулы глюкозы.

При окислении 1 г глюкозы выделяется примерно 16 кДж энергии.

Столько же даёт окисление 1 г сахарозы. Ежедневная потребность человека в сахарах составляет около 500 г, но она пополняется в основном за счёт крахмала, содержащегося в хлебе, картофеле, макаронных изделиях. При рациональном питании суточная доза сахарозы не должна превышать 75 г (т. е. 12—14 стандартных кусочков сахара, включая тот, что расходуется на приготовление пищи).

ПОЛЕЗНОЕ И ПРИЯТНОЕ. ВИТАМИНЫ

Ещё в конце XIX в. учёные обнаружили, что страшная болезнь бе'ри-бе'ри, при которой происходит поражение нервной системы, вызвана нехваткой какого-то особого вещества в пище. В 1912 г. польский исследователь Казимеж Функ (1884—1967) выделил такое вещество из рисовых отрубей и назвал его *витамином* (от *лат.* vita — «жизнь»).

Сейчас это слово знают все от мала до велика. Так называют химические соединения, которые требуются для нормальной жизнедеятельности организма в очень незначительных количествах. Организм «не умеет» самостоятельно синтезировать витамины или же производит их слишком мало и потому должен получать в готовом виде вместе с пищей.

Человеку необходимо всего-навсего от нескольких микрограммов до нескольких миллиграммов витаминов в день. Но если основные компоненты пищи — белки, жиры и углеводы — нужны организму как источники энергии и «строительный материал» для создания новых молекул (см. статью «Жизнь и энергия»), то у витаминов совсем иная задача. Они играют роль той мышки, без которой герои известной сказки никак не могли вытянуть репку. Дело в том, что многие жизненно важные процессы идут в клетке только при участии витаминов: очень часто для нормальной работы ферментов (незаменимых в клетке биокатализаторов) требуются особые молекулы-помощники небелковой природы, действующие совместно с ферментами. Учёные назвали такие молекулы *кофакторами* (от *лат.* co(n) — «с», «вместе» и facto — «делаю»). Кофакторы, представляющие



собой органические соединения, называют *коферментами.* Некоторые из них очень прочно связываются с ферментом. Такие коферменты носят название *простетических групп* (от *греч.* «простетикос» — «прибавляющийся»).

Оказалось, что большинство витаминов есть не что иное, как предшественники различных кофакторов в организме. Клетка может синтезировать эти кофакторы только из готовых «полуфабрикатов» — витаминов. Например, вещество, которое Функ выделил из рисовых отрубей, называется витамином B_1, или тиамином. Это сложное органическое соединение должно поступать в организм животного и человека извне. С тиамином связываются две фосфатные группы, и он превращается в очень важный кофактор — тиаминпирофосфат.

Тиаминпирофосфат принимает участие во многих ферментативных реакциях, идущих в организме. Присутствие его в клетке обязательно для нормального протекания цикла Кребса, в ходе которого клетка извлекает энергию из «пищевых молекул» (см. статью «Жизнь и энергия»). Поэтому неудивительно, что недостаточное количество витамина B_1 в организме приводит к таким тяжёлым заболеваниям, как бери-бери.

Во многих окислительно-восстановительных реакциях в организме, например при дыхании, принимает участие аккумулятор электронов ФАД, или флавинадениндинуклеотид (см. статью

«Жизнь и энергия»). ФАД выступает в роли кофактора некоторых ферментов, причём в большинстве случаев он очень прочно связан с ними и действует как простетическая группа.

Для синтеза ФАД организму необходимо в готовом виде органическое вещество, которое называется рибофлавином или витамином B_2. Его основные источники — бобы, дрожжи, мясо и молоко. Потребность человека в витамине B_2, как и в витамине B_1, составляет около 2 мг в сутки. Недостаток рибофлавина нередко приводит к повреждениям кожи и нарушению зрения.

Предшественником других аккумуляторов электронов — коферментов НАД (никотинамидадениндинуклеотид) и НАДФ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат) — служит витамин PP, или никотиновая кислота.



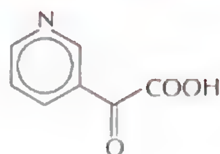
Человек нуждается в 15—20 мг витамина PP в сутки, а содержится никотиновая кислота главным образом в мясе. Если организм недополучает этот витамин, развивается болезнь — пеллагра: у

человека поражаются кожа и слизистые оболочки, а также возникают нервно-психические расстройства. Своё название никотиновая кислота получила от другого производного пиридина — никотина. В отличие от витамина PP никотин ядовит для организма, и 100—200 мг этого вещества могут вызвать смерть.

Ещё один витамин — аскорбиновая кислота, или витамин C, самостоятельно участвует в организме во многих ферментативных реакциях. В частности, он необходим для синтеза белка соединительной ткани животных — коллагена (см. статью «Азбука живой материи. Белки»). Растения и многие виды животных «умеют» сами производить аскорбиновую кислоту. А вот, например, человек и морская свинка утратили эту способность в ходе эволюции. Так что нам всем необходимо получать витамин C вместе с пищей по 50—100 мг в сутки. «Аскорбинкой» богата растительная пища, особенно цитрусовые. При недостатке витамина C у человека развивается цинга: дёсны становятся слабыми и начинают кровоточить, так как из-за отсутствия в организме аскорбиновой кислоты не образуются волокна соединительной ткани. Очень часто цинга поражала мореплавателей, долгое время лишённых свежих овощей и фруктов.

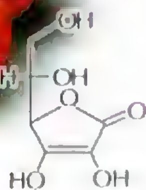
Все эти витамины (тиамин, рибофлавин, никотиновая и аскорбиновая кислоты), а также некоторые другие хорошо растворяются в воде и потому носят название *водо-растворимых.* Есть, однако, и такие, которые растворяются только в органических растворителях, — они называются *жирорастворимыми.* К ним относятся витамины A, D, E и K Витамин A «отвечает» в организме за зрение, витамин K — за свёртывание крови, витамин D — за транспорт ионов





Никотиновая кислота.





Аскорбиновая кислота.

511

«АСКОРБИНКА» ИЗ ГЛЮКОЗЫ

Открытие витаминов, установление строения и определение их биологической роли относится к концу XIX в. и первой половине XX в. Одним из первых удалось выделить и изучить витамин С (аскорбиновая кислота). Однако, несмотря на то, что и графическая формула, и химические свойства этого соединения были уже известны учёным, его до 30-х гг. получали только из растительного сырья — отходов переработки плодов цитрусовых деревьев. Поэтому аскорбиновая кислота была дефицитной и довольно дорогой.

«Отцами» витамина С можно считать выдающихся английских химиков Эдмунда Ленгли Херста (1898—1975) и Уильяма Н. Хеуорса (1883—1950), которые выделили его в чистом виде и установили его графическую формулу,

определив её как γ-лактон 2,3-дегидро-*L*-гулоновой кислоты.

Продолжая совместные исследования, Херст и Хеуорс настойчиво искали возможности синтеза аскорбиновой кислоты. Оказалось, что она — отдалённый родственник углеводов и, значит, может быть получена из них. Оставалось только подобрать самый удобный углевод, который стал бы исходным веществом в синтезе витамина С. И такой моносахарид вскоре был найден — доступная и дешёвая глюкоза. Дело в том, что молекулы аскорбиновой кислоты и глюкозы содержат одинаковое число атомов углерода и кислорода, а анализ графических формул обоих веществ выявил родственные структуры.

Итогом семилетних научных изысканий химиков-органиков явилась разработка в 1933 г. полного синтеза аскорбиновой кислоты из глюкозы.

Последовательность стадий синтеза приведена на рисунке.

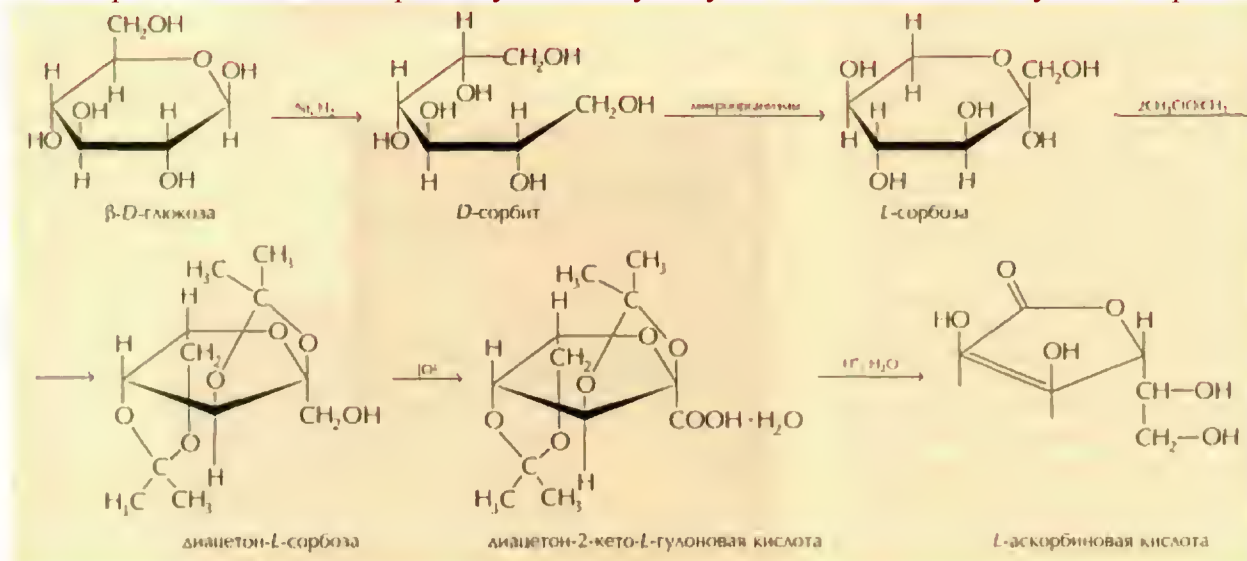
Суммарный выход аскорбиновой кислоты в этом пятистадийном синтезе составляет 50%.

За исследования в области углеводов и витамина С Уильям Н. Хеуорс в 1937 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

Почти одновременно с английскими учёными, но независимо от них такой же способ синтеза витамина С разработал швейцарский химик Тадеуш Рейхштейн (1897—1992). Будучи директором

Фармакологического института и имея тесные связи с фармацевтическими заводами города Базеля, он быстро внедрил свой метод в производство.

Ныне практически всю аскорбиновую кислоту получают из дешёвого доступного сырья — глюкозы.

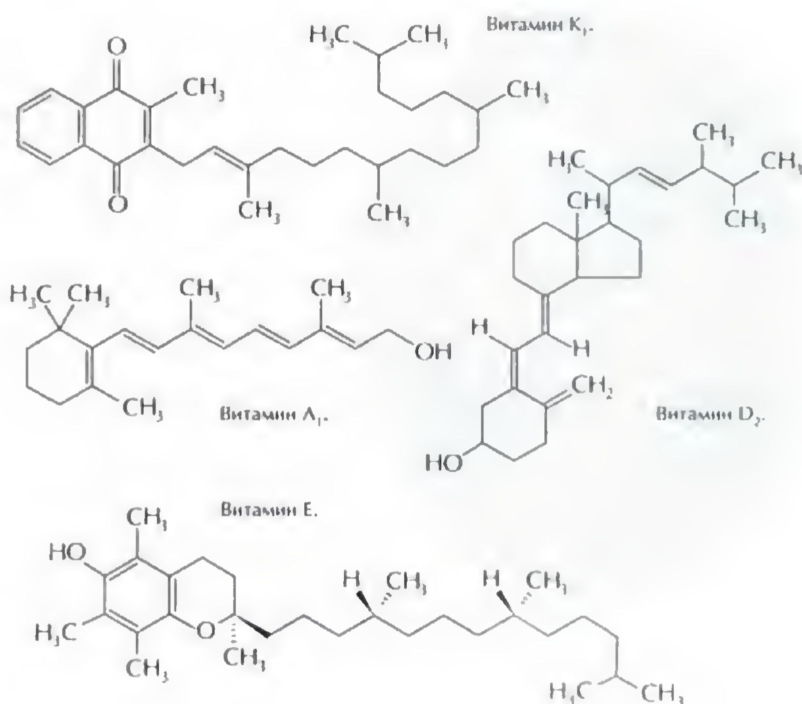


кальция (Ca^{2+}), витамин Е защищает липидные мембраны. Обычно жирорастворимых витаминов организму нужно меньше, чем водорастворимых, — не более 1 мг в день. Но при нехватке того или иного жирорастворимого витамина последствия для организма могут быть не менее тяжкими. Например, недостаток витамина D вызывает рахит, а витамина А — «куриную слепоту» (расстройство способности видеть при слабом освещении) и снижение сопротивляемости к инфекционным заболеваниям.

Некоторые вещества, напоминающие витамины по своему строению, могут занимать место кофактора в ферменте. При этом они ведут себя как «собака на сене», поскольку сами

не участвуют в ферментативной реакции и не допускают до участия в ней настоящий кофактор. Кроме того, в природе есть химические соединения, которые могут связывать или разрушать витамины. Такие «вредные» вещества учёные назвали *антивитаминами.* Например, человеческий организм очень редко испытывает недостаток участвующего в биосинтезе витамина Н (или биотина) благодаря бактериям, живущим в кишечнике и синтезирующим этот витамин в нужных человеку количествах. Но при усиленном употреблении сырых яиц биотина начинает не хватать. Сырые яйца содержат белок авидин, который очень прочно связывает биотин. «Захваченный» авидином витамин Н уже не может выполнять свою биологическую функцию. В результате у человека начинает шелушиться кожа и выпадают волосы.

Учёным известно всего около 20 различных витаминов. Недостаток любого из них приводит к каким-либо расстройствам организма. При сильной нехватке того или иного витамина наблюдается *авитаминоз* и развиваются такие тяжёлые заболевания, как бери-бери, пеллагра, цинга или рахит. При незначительном недостатке витаминов человек может испытывать просто общее недомогание, усталость, раздражительность и



потерю аппетита. Такое состояние называется *гиповитаминозом* (от *греч.* «гипо» — «под»). Излишнее потребление витаминов тоже приводит к нежелательным последствиям для организма — *гипервитаминозу* (от *греч.* «гипер» — «над», «сверх»).

ФЕРМЕНТЫ — НА ВСЕ РУКИ МАСТЕРА

В детстве многих удивляют и забавляют метаморфозы с дрожжевым тестом. Коричневую массу — дрожжи разводят молоком, «подкармливают» сахаром, замешивают с мукой и, заботливо укрыв полотенцем, ставят в тёплое место, а там... Прислушаешься: время от времени будто лопаются пузырьки. Теста становится больше... Оно вылезает из миски!

По «стажу» использования человеком брожение сравнимо разве что с горением древесины. Поэтому неудивительно, что издавна оно привлекало внимание пытливых умов. Пока наши (пра-)$_n$бабки отгоняли наших малолетних (пра-)$_{n-1}$ дедов от кадушек с тестом, главы семей задумывались над тайной превращения виноградного сусла (ячменного экстракта, табуретки и т. д.) в вино (пиво, эликсир жизни). И те немногие, кто были грамотны, плоды своих размышлений доверяли бумаге.

В трактате знаменитого европейского алхимика Василия Валентина (XV в.) брожение описывается как результат действия некоего духа,



Дрожжевое тесто «подходит» благодаря ферментативным процессам.



Эдуард Бухнер.

...В живых растениях и животных происходят тысячи каталитических процессов между тканями и жидкостями, которые вызывают образование множества разнообразных химических соединений...

Й. Я. Берцелиус. 1835 г.

приводящего ячменный экстракт в «состояние внутреннего жара и движения», и этот дух назван fermentum *(лат.* «закваска»). Голландский естествоиспытатель Ян Баптист ван Гельмонт в XVII в. трактовал понятие «фермент» шире: как некое действующее начало, вызывающее в живых организмах химические процессы, а также другие, сходные с ними по природе. Это уже ближе к современному определению. В конце XVII — начале XVIII в. в трудах последователей французского философа Рене Декарта — картезианцев — произошла «материализация» ферментов: с духами было покончено, и ферменты стали считать «частицами для переноса движения от одних тел к другим».

В 1789 г. А. Л. Лавуазье изучил спиртовое брожение с точки зрения количественного и качественного состава продуктов. Ферментов он там не нашёл, да и не искал, тем не менее это было первое точное химическое исследование ферментативного процесса. А в 1812 г. петербургский академик Константин Сигизмундович Кирхгоф показал, что в вытяжке из проросшего ячменя содержится вещество, превращающее крахмал в сахар, и получил первый ферментный препарат в виде раствора.

В 1835 г. И. Я. Берцелиус объединил брожение, осахаривание крахмала, самовозгорание водорода и органических веществ на платине, разложение аммиака на металлах и другие известные к тому времени реакции, для протекания которых требуется воздействие постороннего вещества, в один класс каталитических реакций. Катализ — это изменение скорости химической реакции под действием веществ, не расходующихся в этой реакции (см. статью «Всесильный катализ»).

Большинство учёных в XIX в., вслед за Берцелиусом, считали процесс брожения совокупностью химических

реакций, вызываемых ферментами — биологическими катализаторами. Им противостоял знаменитый французский естествоиспытатель Луи Пастер, утверждавший, что брожение может быть вызвано лишь живыми микроорганизмами и никак не связано с катализом.

Между учёными разгорелся спор, который разрешился лишь в 1897 г., когда немецкий химик Эдуард Бухнер (1860—1917) получил не содержавший живых клеток дрожжевой сок и показал, что он вызывает брожение. (Об этом мало кто знает, но в 1872 г. русская исследовательница Мария Михайловна Манассеина сделала то же самое, правда, её работа осталась незамеченной.) Было предложено называть ферменты *энзимами* (от *греч.* «эн зим» — «в дрожжах»). Сегодня термины «фермент» и «энзим» — синонимы.

НЕ ТОЛЬКО В ДРОЖЖАХ

С проявлениями деятельности ферментов мы сталкиваемся на каждом шагу. Разрезанное яблоко темнеет на воздухе, оттого что фермент полифенолоксидаза ускоряет окисление находящихся в клетках плода полифенолов — органических веществ, содержащих соединённые с бензольным кольцом гидроксильные группы. Когда ранку заливают перекисью (пероксидом) водорода H_2O_2, перекись «вскипает» — бурно разлагается на воду и кислород под влиянием фермента каталазы, находящегося в крови. Каталаза нужна организму для уничтожения пероксида водорода, который образуется в процессе клеточного дыхания.

В пищеварительных соках содержатся десятки ферментов: липазы, разлагающие жиры на глицерин и органические кислоты; протеазы, разрушающие белки, и др. По мере того как пища проходит по желудочно-кишечному тракту, одни ферменты дробят сложные молекулы на мелкие кусочки, другие помещают эти «кирпичики» на клеточные «склады сырья», третьи строят из них вещества, необходимые организму.

Очень важную роль играют ферменты, называемые фосфатазами: они отвечают за гидролиз (т. е. расщепление с участием воды) сложных эфиров фосфорной кислоты. С помощью этих ферментов организм использует энергию, заключённую в углеводах.

Мы обычно не задумываемся над тем, что вся живая природа существует лишь благодаря ферментативному катализу. Электрические разряды и облучение могут вызвать синтез сложных органических молекул, в том числе полимеров, из смеси метана, аммиака, углекислого газа и воды, но не в состоянии «вдохнуть» в них жизнь.

На сегодняшний день известно свыше 2 тыс. ферментов, а сколько ещё неизвестных... Большинство названий ферментов, как это легко заметить, оканчивается на «аза» — так уж учёные договорились их именовать. А вначале обычно ставят название вещества, на которое действует фермент. Исключения составляют только самые «старые» ферменты, открытые ещё до этой договорённости.

ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТОВ

Пастер неслучайно упорствовал, не желая сводить брожение к обычному катализу. Дело в том, что ферменты сильно отличаются от небиологических катализаторов.

Во-первых, они чувствительны к температуре, как живые существа. Наиболее распространённый температурный режим промышленных катализаторов — от 200 до 500 °С, а молекулы некоторых ферментов повреждаются уже при 40 °С. При 70 °С большинство ферментов полностью теряют каталитические свойства.

Во-вторых, ферменты чрезвычайно чувствительны к кислотности среды. Каждый фермент работает только в узком интервале pH. Пепсин желудочного сока действует при pH 2—3. Кислая среда обеспечивается соляной кислотой — основным компонентом желудочного сока. Оптимальное значение pH большинства внутриклеточных ферментов — около 7. Это — нейтральная среда, которая обеспечивается кровью. В крови здорового человека pH не отличается от среднего значения 7,4 более чем на 0,2. При pH крови ниже 7,0 или выше 7,8 наступает смерть из-за нарушения деятельности ферментов.

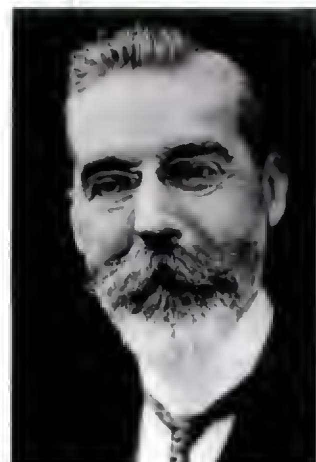
В-третьих, ферменты обладают огромной каталитической активностью: они способны ускорять реакции в 10^{14}—10^{15} (миллион миллиардов) раз (а многие ферментативные реакции в отсутствие ферментов просто не идут). Возможности обычных катализаторов гораздо скромнее. Например, 1 моль фермента алкогольдегидрогеназы за секунду при комнатной температуре способен превратить в уксусный альдегид 720 моль этилового спирта, в то время как 1 моль медного катализатора при 200 °С справляется лишь с 0,1—1 моль спирта. Правда, 1 моль меди весит 64 г, а 1 моль алкогольдегидрогеназы — примерно 84 кг. Но ведь реакция идёт между частицами, а не между килограммами.

И наконец, невероятная активность ферментов сочетается со столь же невероятной специфичностью их действия. О том, что это такое, хорошо написал немецкий физикохимик Густав Тамман (1861 — 1938): «...Ферменты ускоряют гидролитические реакции так же, как и кислоты, но действие первых отличается от действия вторых... Кислоты ускоряют все гидролитические реакции; ферменты только некоторые. Если одна кислота ускоряет какой-нибудь гидролиз, то и другие кислоты так же действуют. Действие, производимое некоторыми ферментами, в большинстве случаев не может быть вызвано другим ферментом».
Часто один фермент влияет только на строго определённое вещество или связь, причём различает даже *оптические изомеры!* Природные ферменты, например, действуют лишь на *L*-аминокислоты, которые составляют природные белки, и не обращают внимания на их «сестёр-близнецов» — изомерные *L*-аминокислоты

*pH — водородный показатель среды. Он связан с концентрацией ионов H^+ соотношением pH=-lg[H^+]. В нейтральной среде при 25 °С концентрация водородных ионов составляет 10^{-7} моль/л, при этом pH=7. Если концентрация ионов H^+ превышает 10^{-7} моль/л, pH<7, среда кислая, в щелочной среде — наоборот.



Рихард Мартин Вильштеттер.



Габриэль Эмиль Бертран.

(см. статью «Азбука живой материи. Белки»). В обычных химических реакциях оптические изомеры ведут себя практически одинаково, поэтому их почти невозможно отличить друг от друга химическим путём и получить в чистом виде, а не в виде смеси. Один из способов разделить таких «близнецов» — доверить эту работу ферментам.

КАК УСТРОЕН ФЕРМЕНТ

С чем связаны замечательные свойства ферментов? Очевидно, причина не в своеволии таинственного духа fermentum. Свойства вещества закономерно вытекают из его строения.
Ещё в XVIII—XIX вв. некоторые учёные предполагали, что основой фермента является белок, но эта мысль не была услышана научной общественностью. В 20-х гг. XX в. известный немецкий химик Рихард Мартин Вильштеттер (1872—1942) попытался выяснить химическую природу ферментов. Однако ему удалось выделить слишком малые их количества, и Вильштеттер ошибочно заключил, что ферменты не могут быть отнесены ни к белкам, ни к другим классам органических соединений. В 1926 г. американский биохимик Джеймс Батчеллер Самнер (1887—1955) выделил фермент уреазу в виде белковых кристаллов, но его обвинили в недостаточной чистоте эксперимента. Лишь в 30-х гг., когда соотечественник Самнера Джон Хауард Нортроп (1891 — 1987) один за другим получил кристаллические ферменты пепсин и трипсин, их белковая природа была окончательно признана, а в 50-х гг. — подтверждена рентгеноструктурным анализом.
Строение белка довольно сложно, он, как известно, может иметь до четырёх структурных уровней (см. статью «Азбука живой материи. Белки»). Высшая, четвертичная структура возникает, если белок состоит из нескольких цепей — субъединиц, соединённых между собой. Так, алкогольдегидрогеназа из печени лошади является димером (включает 2 субъединицы), алкогольдегидрогеназа дрожжей — тетрамер (4 субъединицы). А один из ферментов кишечной палочки представляет собой конгломерат из 12 субъединиц!
Нарушение хотя бы одного структурного уровня белка обычно ведёт к денатурации, а структура его поддерживается довольно слабыми взаимодействиями. Изменение кислотности среды может разрушить ионные связи, восстановление — уничтожить дисульфидные мостики. При повышении температуры клубки начинают разматываться, спирали — разворачиваться, и ферменты теряют каталитическую активность. Вот почему они так чувствительны к «условиям работы».
Однако фермент — это не только белок. Иногда в ферментах встречается органический остаток небелковой природы или ион металла. Причём именно эта группа главным образом отвечает за каталитическую активность. Небелковую часть фермента именуют коферментом. Название предложил французский биохимик Габриель Эмиль Бертран (1867—1962), который в 1897 г. обнаружил в золе окислительного фермента лакказы марганец и сделал вывод, что в состав по крайней мере некоторых ферментов входят ионы металлов.
Организм самостоятельно синтезирует белки для построения ферментов, но не всегда может снабдить себя коферментами, многие из которых он получает «готовыми» в виде витаминов (см. статью «Полезное и приятное. Витамины»). Витамины важны именно потому, что без них ферменты оказываются «недееспособными». Так, витамины B_2 и PP входят в состав коферментов ряда окислительно-восстановительных процессов, витамин B_6 — в активную группу ферментов азотистого обмена.
Столь же необходимы организму и ионы металлов. Человеку на 70 кг массы требуется 4,1 г железа, 2,3 г цинка, 0,2 г меди, а также кобальт, марганец, молибден, кальций, магний. Комплексные соединения железа входят в состав каталазы, пероксидазы (фермента, катализирующего окисле-

ние органических молекул пероксидом водорода), других ферментов. Для работы алкогольдегидрогеназы и карбоангидразы нужен цинк. Молибден содержится в ферментах, восстанавливающих соединения азота.

КАК РАБОТАЕТ ФЕРМЕНТ

В XIX в., когда были выделены различные ферментные препараты и описаны удивительные свойства ферментов, учёные не могли не задуматься: а каким же образом работают ферменты? Чему они обязаны своей способностью ускорять реакции и столь поразительной избирательностью?

В 1894 г. немецкий химик Эмиль Герман Фишер начал цикл работ по изучению действия ферментов. В результате он пришёл к выводу, что между ферментом и *субстратом* (так называют реагирующее вещество) должно существовать соответствие молекулярных конфигураций, подобное сходству конфигураций замка и ключа. Эта яркая и наглядная картинка хорошо объясняет специфичность действия ферментов: в самом деле, к замку подходит только определённый ключ. Что считать «замком», а что «ключом» — неважно. Важно лишь то, что «выемки» и «выступы» в структурах фермента и субстрата подходят друг другу уникальным образом. «Ключ, вставленный в замок», т. е. субстрат, связанный с ферментом, называют *промежуточным фермент-субстратным комплексом.*
Схема, предложенная Фишером, живёт уже более ста лет и не стареет. Но, к сожалению, она объясняет не всё. Если «ключику» так удобно лежать в «замочной скважине», почему он превращается во что-то другое? Ведь тогда соответствие конфигураций неизбежно нарушается. Чтобы истолковать это, были предложены разные уточнения модели Фишера.
В 1925 г. шведский биохимик Ханс Карл Август Симон фон Эйлер (1873— 1964) выдвинул теорию деформации субстрата, названную «теорией дыбы». Эйлер предположил, что соответствие конфигураций между ферментом и
субстратом неполное: для того чтобы присоединиться к ферменту, субстрат должен «растянуться». Другими словами, «ключ» не железный, а скорее резиновый — он способен подстраиваться под «замок». При растягивании молекулы субстрата связь ослабевает, и облегчается её разрыв.
Этой схеме отвечают реакции, происходящие с разрывом связей (например, отщепление остатка фосфорной кислоты от аденозинтрифосфата). Однако остаётся непонятным, как работают ферменты, не рвущие, а образующие новые связи, допустим при удвоении ДНК.
К разгадке образования связи между молекулами двух субстратов учёные подошли с другой стороны. Для того чтобы такая связь возникла, субстраты прежде всего должны оказаться рядом, причём в заданном положении друг относительно друга. Здесь работает механизм «ключа и замка», вот только для одного «замка»-фермента одновременно требуется два «ключика»-субстрата. А дальше? Дальше происходит нечто прямо противоположное «теории дыбы». «Усевшись» на фермент, субстраты изменяют его пространственную структуру. Под влиянием нового распределения зарядов и геометрических факторов гибкая белковая молекула фермента деформируется, ещё больше сближая реагенты, а тем временем каталитические группы фермента делают своё дело.



Фермент и субстрат подходят друг к другу так же, как ключ к замку.
Чтобы сделать эту мысль яснее, я использовал картину замка и ключа.
Э. Г. Фишер



Ханс Карл Август Симон фон Эйлер.
517



Фермент, управляющий синтезом новой молекулы из нескольких исходных, фиксирует субстраты на своей поверхности и изменяет её форму таким образом, что исходные молекулы начинают взаимодействовать.

На самом деле абсолютно жёстких молекул не бывает: свою форму меняют и фермент, и субстраты. При этом создаётся удобная для катализа конформация промежуточного фермент-субстратного комплекса, т. е. определённое взаимное расположение частей молекул, составляющих этот комплекс.

ОТКУДА БЕРУТСЯ ФЕРМЕНТЫ

Как это часто бывает, люди начали употреблять ферменты для своих нужд намного раньше, нежели появилось первое туманное представление о том, что же это такое. Конечно, о выделении ферментов тогда не было и речи: чтобы получить алкоголь или поднять тесто, использовали дрожжи, для створаживания молока — кусочки сычуга (отдела желудка травоядных). Иными словами, в дело шли природные хранилища ферментов.



При изготовлении многих привычных нам пищевых продуктов используются ферментативные процессы.

Растительные и животные ткани и живые микроорганизмы применяются и теперь, но в некоторых случаях предпочтительнее потратиться на выделение чистого фермента. Так, замечательные отстирывающие свойства многих современных порошков обусловлены добавками ферментов, расщепляющих жиры, белки и другие молекулы загрязнителей. Ведь не примешаешь же к стиральному порошку мелко порубленную ткань, выделенную из организма.

Большинство ферментов получают из микроорганизмов. Это наиболее доступный и почти неограниченный источник. Бактерии быстро размножаются, наращивая биомассу. Синтез ферментов бактериями легко регулировать, изменяя питательную среду. Методами генной инженерии можно добиться того, что выход нужного фермента составит до 50% от общей массы белка клетки.

Первое промышленное производство микробных ферментов было организовано в 1890 г. Но до 60-х гг. XX в. эта отрасль развивалась слабо. Лишь с появлением генной инженерии и новых методов выделения и использования ферментов спрос на них значительно вырос, после чего и развернулось крупномасштабное производство.

В наши дни стоимость ферментных препаратов составляет от 0,1 до 5 центов на 1 кг производимой ими продукции. Самого фермента нужно немного. Чтобы перевести в раствор и разложить на аминокислоты 25 кг варёного яичного белка, требуется два часа времени и всего 1 г пепсина (и это далеко не самый выдающийся пример активности ферментов). Хотя, конечно, если вы захотите купить килограмм фермента, то денег придётся выложить очень и очень много.

КАК СДЕЛАТЬ ФЕРМЕНТ ЛУЧШЕ

Итак, ферментный препарат в виде раствора получен. Он готов к работе, но возникает вопрос: реакция прой-



При адсорбции фермент «приклеивается»

к твёрдому носителю, как мошки к липучке.



«Заключённый» в гель фермент получает «передачи» — молекулы субстрата.

дёт, а что дальше? Как отделить фермент от продуктов?

Промышленные каталитические процессы предпочитают вести на твёрдых катализаторах, тогда проблема разделения исчезает. В качестве эксперимента попробовали и фермент прикрепить к твёрдому носителю. Одним из способов такого прикрепления является адсорбция — обратимое связывание вещества с поверхностью твёрдого тела без химического изменения. В 1916 г. впервые было обнаружено, что при адсорбции инвертазы — фермента, расщепляющего сахарозу на более простые углеводы (глюкозу и фруктозу), на угле или гидроксиде алюминия она сохраняет каталитическую активность. А в 1939 г. получен первый патент на применение протеаз, адсорбированных на древесных опилках, для обработки шкур животных.

В 60—70-х гг. начался «бум» исследований в области *иммобилизации* (от *лат.* immobilis — «неподвижный») ферментов — так назвали закрепление их на носителе. Возможности иммобилизации не исчерпаны до сих пор. Вводятся новые носители, новые способы присоединения к ним ферментов.

Методы иммобилизации принято разделять на физические (без образования химической связи фермента с носителем) и химические (с образованием связи). Самый простой и самый старый из физических методов — адсорбция на нерастворимых носителях. Фермент как бы приклеивается к поверхности за счёт водородных, гидрофобных, электростатических взаимодействий. Но поскольку химических связей нет, «склеивание» часто оказывается непрочным.

Новые физические методы, лишённые этого недостатка, можно описать как «арест» фермента. Фермент заключают «за решётку», откуда ему не выбраться, зато он получает «передачи». Небольшие молекулы субстрата проникают сквозь отверстия «решётки», фермент их перерабатывает, и продукты переработки столь же свободно выходят наружу.

Ферменты можно «посадить», например в гель (от *лат.* gelare — «застывать»). Так называется разновидность дисперсных систем, т. е. «ненастоящих» растворов, которые образованы не отдельными молекулами вещества, распределёнными в растворителе, а очень маленькими частицами из многих молекул. В геле эти частицы с помощью ковалентных, водородных или каких-либо других связей формируют пространственную структуру — сетку, за счёт чего среда становится желеобразной. При образовании геля в растворе, содержащем фермент, молекулы фермента захватываются ячейками сетки, которая и служит «арестанту» «решёткой».

Включение в полые волокна (нити полимеров найлона, полистирола и т. п.) осуществляют, растягивая волокно: нить имеет микропористую поверхность, при натяжении поры расширяются, и раствор фермента проникает внутрь. В ненатянутом же состоянии поры становятся узки для фермента, но хорошо пропускают субстраты и продукты.



Иммобилизация фермента подобна вышиванию бисером.

Химические способы иммобилизации можно сравнить с пришиванием бисера к ткани. Белок фермента прикрепляют к твёрдому полимеру (например, целлюлозе или полиаминостиролу) химической связью — «ниточкой» — в области, удалённой от активного центра. В результате фермент как бы болтается на этой «ниточке». Ферменты «сшивают» не только с поверхностью носителя, но и друг с другом. Образуется ажурный конгломерат большого размера — по сути, твёрдая частица.

Итак, в практическом использовании иммобилизованные ферменты намного удобнее растворимых: «привязанный» фермент не смешивается с продуктами реакции. Но это не единственное преимущество иммобилизации. Исследования показали, что фермент, закреплённый на твёрдом носителе, становится более устойчивым к денатурации. У такого фермента ограничена подвижность белковой цепи, её уже не так просто «развернуть» и разрушить этим каталитически активную структуру. Распад на субъединицы тоже затруднён, как и химические реакции ферментов между собой. Кроме того, носитель может сильно влиять на каталитические свойства фермента и иногда увеличивать его активность. А методы иммобилизации, связанные с «арестом» — включением фермента в оболочку (гель, капсулы, волокна и т. п.), позволяют увеличить специфичность путём «отсева» субстратов по размеру.

ПРИСТАВЛЕННЫЕ К ДЕЛУ

Сегодня большой ассортимент недорогих ферментов, в том числе высокой чистоты, находит применение более чем в 25 отраслях промышленности, и прежде всего — в лёгкой и пищевой.

Чтобы тесто было пышным, нужен разрыхлитель — углекислый газ. Он выделяется при действии дрожжей на углевод мальтозу. А откуда берётся мальтоза? Она постепенно образуется из крахмала под влиянием амилазы, содержащейся в муке. Обычно собственной амилазы муки недостаточно, и этот фермент добавляют. Протеазы, действующие на клейковину муки, используют, чтобы придать тесту консистенцию, необходимую для удержания углекислого газа. Ведь если он пройдёт сквозь тесто и улетучится, тесто снова опадёт. Добавление ферментов улучшает аромат и вкус хлеба, даёт румяную корку.

И производству алкогольных напитков никак не обойтись без ферментов, содержащихся в дрожжах. Дрожжи с различными ферментными комплексами позволяют получать разные сорта пива. А чтобы напиток не мутнел, в него добавляют протеазы (папаин, пепсин) — они разлагают белковые осадки.

Производство молочных продуктов также немыслимо без ферментов. Простоквашу делают с помощью ферментов молочнокислых бактерий, которые превращают молочный сахар лактозу в молочную кислоту. Для производства кефира берут определённую смесь молочнокислых бактерий и дрожжей, при этом часть содержащейся в молоке лактозы переходит в молочную кислоту, а часть — в спирт. Одновременно идёт также частичный гидролиз белков, поэтому кефир легче усваивается организмом, чем молоко.

Приготовление сыра заключается в створаживании молока протеазами. Белок казеин, содержащийся в молоке, изменяется под их влиянием и выпадает в осадок.

В лёгкой промышленности различные протеазы применяют для обработки кожевенного сырья.

В последнее время протеазы стали добавлять в стиральные порошки для удаления пятен крови, соусов, шоколада за счёт гидролиза белков. Для отстирывания жирных пятен применяют липазы. Порошки с добавкой целлюлазы уничтожают «выбившиеся» волокна и катышки на поверхности ткани. Если пользоваться «умными» порошками, содержащими ферментные комплексы, то стирать надо в умеренно тёплой воде: ведь ферменты не выносят высоких температур.

В медицине протеазы применяют для рассасывания тромбов, заживления ран. Особенно эффективно действуют ферменты, иммобилизованные на тампонах и бинтах. Ферменты «трудятся» также в аппаратах «искусственная почка» и «искусственная печень».

Многие болезни связаны с нарушением активности ферментов: если она недостаточна, требуется введение ферментного препарата. Ну а если активность слишком велика? Некоторые лекарства представляют собой *ингибиторы* — вещества, подавляющие действие ферментов. Например, каптоприл используют для понижения кровяного давления. А известный всем антибиотик пенициллин является ингибитором фермента, ответственного за синтез клеточных стенок бактерий. Под его действием бактерии теряют способность расти и размножаться.

С помощью ферментов проводят различные клинические анализы. В физиологических жидкостях организма больных содержатся определённые вещества, а фермент, для которого данное вещество является субстратом или, наоборот, подавляет его активность в какой-либо реакции, помогает распознать болезнь. Так, по изменению активности ферментов обнаруживают краснуху, малярию, гепатит В и другие заболевания. Глюкозооксидаза (фермент, окисляющий глюкозу) используется в анализах на содержание сахара в моче и крови. Выпускаются специальные препараты для определения алкоголя в крови водителей, в них входит алкогольдегидрогеназа.

Описанное здесь — лишь малая часть того поля деятельности, которое отвёл ферментам человек. В перспективе оно станет ещё обширнее. В связи с надвигающимся энергетическим кризисом ведутся разработки по применению ферментов для превращения энергии, в частности для преобразования химической энергии в электрическую. С этой целью ферменты, отвечающие за окислительно-восстановительные реакции, присоединяют к проводникам и полупроводниковым материалам.

Препятствия, омрачающие эти радужные перспективы, в основном сводятся к одному: мы вынуждены использовать лишь то, что природа создала для своих нужд. Вот если бы можно было самим сконструировать нужный для конкретной цели фермент! А почему бы и нет?..

ПО ПРИМЕРУ ПРИРОДЫ

В активных группах многих ферментов присутствует ион металла, комплексно связанный с органическим веществом. С 1945 г. советские учёные начали исследовать каталитическое действие ионов металлов в разном окружении. Ион Fe^{3+}, содержащийся в каталазе, может и без белкового окружения, в виде обычной соли железа, разлагать пероксид водорода в водном растворе. Вот только каталитическая активность свободных ионов железа в миллиарды раз меньше, чем у фермента. Разлагают H_2O_2 и ионы Cu^{2+}. Но когда ионы меди образуют комплекс с молекулами аммиака, их активность возрастает в миллион раз. А если вместо аммиака взять органические амины, то разложение пероксида идёт ещё быстрее.

Как правило, чем сложнее молекулы, комплексно связанные с металлом, тем больше активность комплекса. Значит, можно по примеру активных групп некоторых ферментов моделировать катализаторы, которые представляют собой ионы металлов, связанные органической молекулой - комплексообразователем.

...В тот день, когда в лаборатории будет синтезирован первый энзим, мы можем сказать, что наука получила в свои руки ключ, который она так долго и упорно ищет, — это ключ к химии живой природы.

Академик А Е. Арбузов. 1930 г.

Своими уникальными свойствами ферменты обязаны сочетанию активной группы с высокомолекулярным носителем. В качестве носителей не обязательно использовать белки. Начальным шагом может быть встраивание нужной активной группы в большие, легко изгибающиеся молекулы с вогнутыми поверхностями или пустотами: например, циклодекстрины, имеющие форму бублика, или краун-эфиры, принимающие при определённых условиях коронообразную форму. Некоторые циклы, состоящие из бензольных колец, образуют полости в форме чаши, горшка, соусника, вазы. Можно получить даже цилиндрические и яйцеобразные полости. Такие вещества называют кавитандами (от *лат.* cavitas — «углубление», «полость»).

Белки тоже можно синтезировать. Первый искусственный белок — инсулин был получен в 50-х гг. XX в. А в начале 70-х гг. учёные под руководством академика Юрия Анатольевича Овчинникова (1934—1988) искусственно воссоздали белок фермента трансаминазы.

Синтезом ферментов в организме управляет ДНК. Можно сконструировать нужную последовательность звеньев ДНК и встроить её в клетки бактерий. Тогда бактерии станут производить необходимый фермент, согласно заданной программе.

А что если повторить саму эволюцию, в результате которой сформировались ферменты? Повторить, но в других условиях, подобранных так, чтобы естественный отбор привёл к ферментам, необходимым промышленности, а не природе. Мечта, фантастика? Пока — мечта, но научно обоснованная теорией саморазвития элементарных открытых каталитических систем, разрабатываемой с 60-х гг. профессором МГУ Александром Прокофьевичем Руденко (родился в 1925 г.). Дело — за будущим.

ЖИЗНЬ И ЭНЕРГИЯ

Всё обменивается на огонь, и огонь — на всё, подобно тому, как золото обменивается на товары, а товары — на золото.

Гераклит

ЧТО НАПИСАНО НА ПАКЕТЕ МОЛОКА

На этикетке самого обычного пакета молока кроме сведений о предприятии-изготовителе, условиях хранения и сроке годности есть и ещё кое-что, на первый взгляд, совершенно не нужное покупателю: «В 100 г продукта содержится жира — 2,5 г белка — 2,9 г углеводов — 3,9 г Энергетическая ценность 53 ккал».

На самом же деле это очень важная информация. Ведь главное свойство человеческого, как и любого живого, организма — способность извлекать из окружающей среды и запасать энергию.

Энергия (от *греч.* «энергейа» — «деятельность») есть не что иное, как некий запас, благодаря которому тело может совершать работу. А работы — хоть отбавляй! Во-первых, организм развивается, для этого в нём синтезируются химические вещества,



необходимые для роста и обновления тканей. Во-вторых, всевозможные соединения непрерывно транспортируются в живую клетку и из неё. Наконец, чтобы двигаться, тоже нужно совершать работу. А некоторые организмы тратят энергию и другими, порой самыми неожиданными способами. Так, светлячки могут светиться, электрические угри — испускать разряды.

Энергия существует в разных формах, которые могут превращаться друг в друга. На гидроэлектростанциях механическая энергия преобразуется в электрическую. При сжигании природного газа энергия, заключённая в химических связях углеводородов, переходит в энергию тепловую. Живые организмы могут использовать лишь две формы — энергию света и энергию химических связей.

ГЛАВНАЯ СТАНЦИЯ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ

Эволюция не могла обойти своим вниманием такой важный момент, как выбор постоянного и мощного источника энергии для живых организмов. Наша главная «станция энергоснабжения» — Солнце. Хотя астрономы и называют его звездой-карликом, Земля получает от Солнца около $2 \cdot 10^{17}$ Вт (Дж/с).Этой мощности пока вполне хватает, чтобы обеспечить всё разнообразие жизни.

Зелёные растения, синезелёные водоросли, а также некоторые бактерии могут непосредственно улавливать солнечную энергию. За это их называют *фототрофами* (от *греч.* «фотос» — «свет» и «трофе» — «пища»), что переводится буквально как «питающиеся светом». Все другие живые существа, в том числе и человек, не могут напрямую усваивать энергию солнечного света. Их источник -химическая энергия, поэтому такие организмы называются *хемотрофами.* Однако, по существу, они тоже питаются энергией Солнца. И в этом нет никакого противоречия. Ведь фототрофы переводят солнечную энергию

в химическую, синтезируя при этом разнообразные органические вещества. В результате энергия запасается в химических связях. Травоядные животные питаются растениями, и энергия Солнца попадает к ним уже в химической форме. А плотоядные животные получают энергию, поедая травоядных. Получается, что растительный мир — это «энергетический кормилец» животного мира.

«ПИТАТЬСЯ» ЗНАЧИТ «ИЗВЛЕКАТЬ ЭНЕРГИЮ»

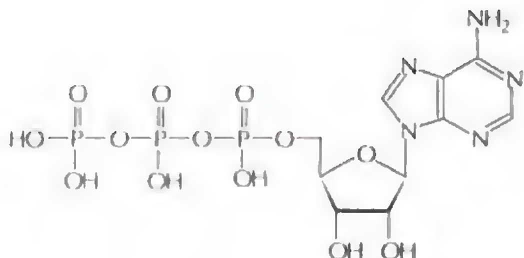
В живой клетке идёт непрерывный процесс в неё поступают одни и выводятся наружу другие химические вещества. Она получает необходимые соединения благодаря питанию. Молекулы, попадающие в организм с пищей, — это полимерные соединения: белки, жиры и углеводы. С ними происходит множество химических превращений, в результате которых крупные молекулы разлагаются до молекул-карликов типа CO_2 и воды. В живых организмах действует множество ферментов, управляющих реакциями разложения — *катаболическими* реакциями (от *греч.* «катаболе» — «сбрасывание», «разрушение»). Разрушая белки, жиры и углеводы, клетка высвобождает энергию, заключённую в их химических связях. Чтобы использовать эту энергию, клетка предварительно должна её накопить. Для этого необходим своего рода аккумулятор, который имеется в любом живом организме. Такую функцию несёт особое вещество — аденозинтрифосфорная кислота (АТФ).

ЧТО ТАКОЕ МЕТАБОЛИЗМ

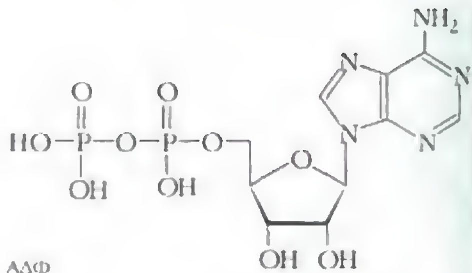
Большое количество запасённой энергии клетка расходует на производство новых химических веществ, необходимых для развития организма, В противовес катаболическим такие реакции учёные назвали *анаболическими* (от *греч.* «анаболе» — «подъём»). Поэтому лекарства, стимулирующие рост мыши, называют *анаболиками.* Их принимают люди, перенёсшие тяжелые травмы и операции. Вместе катаболические и анаболические реакции называются *метаболическими* (от *греч.* «метаболе» — «перемена»).

ГЛАВНЫЙ АККУМУЛЯТОР ЭНЕРГИИ

Аденозинтрифосфорную кислоту (АТФ) впервые выделили из мышечной ткани в 1929 г. А в начале 40-х гг. XX столетия учёные доказали, что АТФ служит переносчиком энергии в клетке. Секрет АТФ скрыт в её фосфатных группах. Они соединены между собой через атомы кислорода так называемыми эфирными связями, которые очень неустойчивы. При расщеплении такой связи водой, т. е. при гидролизе, выделяется большое количество свободной энергии.



В молекуле АТФ можно выделить три блока. Это углевод рибоза, азотистое основание аденин и три фосфатные группы. В центре молекулы находится рибоза, которая связана как с аденином, так и с фосфатными группами. Соединение рибозы с аденином называется аденозином. Аденозин и три фосфатные группы дают название соединению — «аденозинтрифосфорная». Кислотой АТФ называют благодаря четырём
ОН-группам, которые в общей сложности содержатся в трёх фосфатах.
Эти ОН-группы достаточно легко расстаются с ионом водорода. При характерном для клетки значении pH=7 (его ещё называют физиологическим значением), три гидроксильные группы лишаются H^+ полностью, а четвёртая — на 75 % (это значит, что из каждой сотни молекул АТФ в 75 молекулах эта группа лишилась
иона водорода, а в 25 оставшихся — нет).



Например, в реакции АТФ+H_2O →АДФ+HPO^{2-}_4 от АТФ отщепляется одна из фосфатных групп и образуется АДФ — аденозиндифосфорная кислота. В нейтральной среде (pH=7) при температуре 37 °С в результате произошедших с одним молем АТФ (а это $6 \cdot 10^{23}$ молекул) химических превращений выделяется 30,6 кДж (7,3 ккал) свободной энергии. Этого было бы достаточно, например, для работы насоса, который подаёт каждую секунду 5 л воды на высоту 10 м в течение минуты!

Принято говорить, что связь между двумя фосфатными группами в АТФ высокоэнергетическая. По мнению большинства учёных, эфирная связь в АТФ неустойчива из-за большого количества находящихся рядом друг с другом отрицательных зарядов. Действительно, каждая из четырёх ОН-групп, лишившись иона водорода, приобретает отрицательный заряд. По закону Кулона одноимённые заряды отталкиваются, и чем ближе они друг к другу, тем сильнее отталкивание. В АТФ так всё и происходит.

КАК СВЕТЯТСЯ СВЕТЛЯЧКИ

Некоторые организмы используют энергию АТФ для выделения света. В клетках таких организмов протекают реакции, в результате которых химическая энергия превращается в энергию света. Чаше всего это происходит у насекомых. Например, светлячки светятся в брачный период. Существуют глубоководные рыбы, которые приманивают с помощью света добычу.

Свечение живых организмов называется *биолюминесценцией* (от *греч.* «биос» — «жизнь» и *лат.* lumen — «свет»), за это отвечает фермент люцифераза (от *лат.* lux — «свет» и fero — «несу»).



Но как только одна из фосфатных групп отщепляется от АТФ, число взаимно отталкивающихся зарядов уменьшается, что термодинамически выгодно. Именно поэтому при гидролизе АТФ и выделяется значительное количество свободной энергии.

ЭНЕРГИЯ И РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

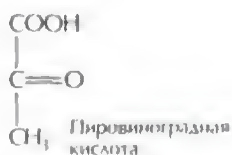
Клетка запасает энергию в АТФ с помощью катаболических реакций, в основном это реакции окисления. Попавшие в клетку пищевые молекулы отдают электроны специальным веществам, которые тоже в свою очередь окисляются. Эстафетная передача электронов, безусловно, не бесконечна. У многих организмов, в том числе и у человека, электроны в конце концов достаются молекуле кислорода. Кислород попадает в наш организм из воздуха через лёгкие. Смысл *дыхания* как раз и состоит в окислении органических молекул кислородом. В результате дыхания химическая энергия запасается в молекуле АТФ. Живые существа, использующие кислород для извлечения энергии, называются *аэробами* (от *греч.* «аэр» — «воздух»).

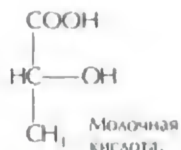
Некоторые организмы, например дрожжи, могут обходиться без кислорода. Есть и такие, для которых кислород просто ядовит. Они получили название *анаэробы.* К ним относятся некоторые виды бактерий и низших беспозвоночных. Чтобы спрятаться от кислорода, они обитают глубоко в почве, низших слоях водоёмов или в морском иле. Тем не менее энергию анаэробы всё же получают: обогащение энергией в отсутствие кислорода называется *брожением.* В этом случае электроны достаются не кислороду, а органической молекуле. Большинство учёных считают, что жизнь появилась на Земле ещё в те времена, когда её атмосфера была лишена кислорода. Поэтому, скорее всего, брожение возникло раньше, чем дыхание. Это исторически первый способ извлечения энергии живыми организмами.

«РАЗЛОЖЕНИЕ СЛАДКОГО»

Главные питательные вещества для очень многих организмов — белки, жиры и углеводы. Большинство клеток в первую очередь использует для получения энергии углеводы, одним из основных строительных блоков которых является глюкоза. Вот с ней-то и происходят в организме всякие чудесные превращения, сопровождающиеся выделением энергии и синтезом АТФ.

Первый шаг в окислении глюкозы учёные назвали *гликолизом* (от *греч.* «гликис» — «сладкий» и «лизис» — «разложение»). В результате гликолиза одна молекула глюкозы разлагается на две молекулы пировиноградной кислоты, а те в свою очередь превращаются в две молекулы молочной кислоты. Всё это происходит благодаря большому количеству химических





ПОЧЕМУ КОРОВЕ ПОВЕЗЛО БОЛЬШЕ, ЧЕМ ЧЕЛОВЕКУ

Глюкоза является строительным блоком таких важных природных углеводов, как крахмал, гликоген и целлюлоза. Организм человека способен разлагать до глюкозы крахмал и гликоген. А вот ферментов, которые могли бы расщеплять целлюлозу, в человеческом организме нет, хотя это самый распространённый в природе углевод.

Иное дело жвачные животные, например коровы. В их пищеварительных органах живут особые бактерии, способные вырабатывать фермент, который разлагает целлюлозу до глюкозы. Благодаря этим бактериям жвачные животные могут извлекать энергию и из целлюлозы. Такая совместная жизнь двух организмов называется *симбиозом* (от греч. «симбиозис» — «совместная жизнь»).

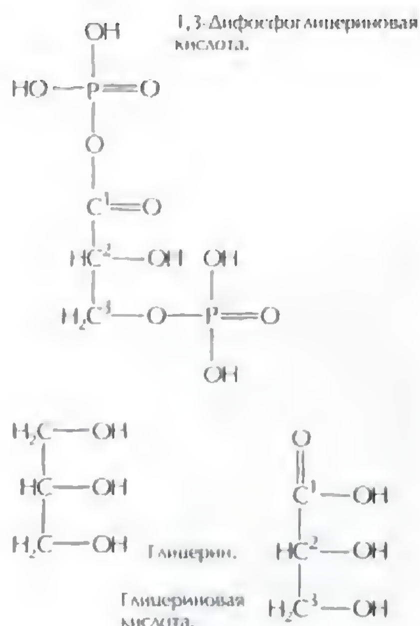




реакций, которыми управляет более десяти разных ферментов.

На разных стадиях гликолиза образуются два соединения с очень неустойчивыми, т. е. высокоэнергетическими связями. Первое соединение называется 1,3 -дифосфоглицериновая кислота. В ней нестабильна связь, которую образуют между собой фосфатная и карбоксильная группы. При расщеплении водой (гидролизе) такой связи в одном моле кислоты выделяется 49,5 кДж (11,8 ккал) свободной энергии, что вполне достаточно для образования одного моля АТФ из АДФ (аденозиндифосфорной кислоты) и фосфата. Ведь на это требуется всего 30,6 кДж — то количество

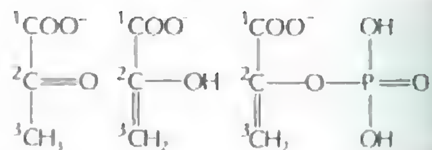
энергии, что выделяется при гидролизе одного моля АТФ. Иными словами, энергия переводится в универсальный клеточный аккумулятор — АТФ. Конечно, организм получает не все 49,5 кДж, а только 30,6 кДж. Но и это не мало.
Второе соединение с высокоэнергетической связью — фосфоенолпируват. В его молекуле неустойчива связь между фосфатной и гидроксильной группами. При гидролизе этой связи на один моль фосфоенолпирувата выделяется 62,1 кДж (14,8 ккал) свободной энергии. Она используется для синтеза ещё одного моля АТФ.
Займёмся теперь математикой; из каждой молекулы глюкозы получаются две молекулы 1,3-дифосфоглицериновой кислоты и потом две молекулы фосфоенолпирувата. Каждая из получившихся молекул даёт одну молекулу АТФ. Значит, при расщеплении одной молекулы глюкозы образуется четыре молекулы АТФ. Но это не «чистый» выход АТФ. Дело в том, что на некоторых стадиях гликолиза клетке требуется энергия, и, чтобы её получить, она вынуждена расщеп-



В основе фосфоенолпирувата — молекула пировиноградной кислоты. В ней — три углеродных атома. Атом с номером 1 входит в карбоксильную группу, атом с номером 2 — в карбонильную группу, атом с номером 3 — в метильную. В центре молекулы расположена карбонильная группа, которая связана как с метильной, так и с карбоксильной. Карбоксильная группа легко теряет ион водорода. В результате образуется отрицательно заряженный ион, который называется пируватом. Он может существовать и в другой форме. Между вторым и третьим атомами углерода возникает двойная связь, а на месте карбонильной группы появляется атом углерода, связанный с гидроксильной группой. Такая молекула получила название енолпируват. Наконец, соединение, в котором гидроксильная группа связана с фосфатной группой, — это фосфоенолпируват.

В основе молекулы 1,3-дифосфоглицериновой кислоты лежит глицерин, у которого имеются три атома углерода. Каждый из них связан с гилроксильной группой. Если окислить одну из CH_2OH-групп, получится карбоксильная группа —СООН. Такое соединение называется глицериновой кислотой. У неё одна карбоксильная и две гидроксильные группы, а атомов углерода, как и у глицерина, три. Они нумеруются, начиная с того атома углерода, который входит в состав карбоксильной группы. Он получает номер 1, а атомы, связанные с гидроксильными группами — номера 2 и 3. Карбоксильная и гидроксильная группы могут образовывать эфирную связь (через атом кислорода) с фосфатными группами. Так и происходит

в 1,3-дифосфоглицериновой кислоте. В этой молекуле — две фосфатные группы. Одна связана с карбоксильной группой, а другая — с гидроксильной при атоме углерода с номером 3. Отсюда и цифры в названии кислоты — 1,3.



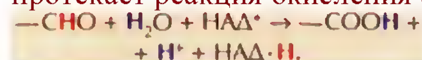
ЧТО ТАКОЕ НАД

Молекула НАД состоит из двух нуклеотидов. Один из них содержит основание аденин, присутствующее в нуклеотидах ДНК, а другой — положительно заряженное соединение никотинамид, который и определяет способность НАД быть аккумулятором электронов. Никотинамид может приобретать два электрона в некоторых окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают в организме. Условно можно представить, что НАД реагирует с двумя атомами водорода. Каждый такой атом имеет по одному электрону. Один атом водорода никотинамид забирает к себе полностью, а другой отпускает, предварительно отобрав у него электрон. В итоге никотинамид получает два электрона:



$НАД^{+}+2H \rightarrow НАД•H+H^{+}$.

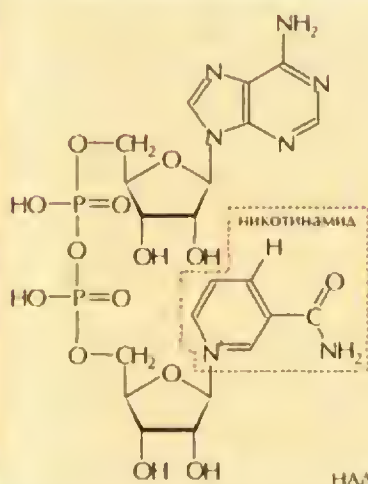
На самом деле, НАД, конечно же, вступает в реакцию не с атомами водорода. Вот как, например, протекает реакция окисления альдегидной группы до карбоксильной:

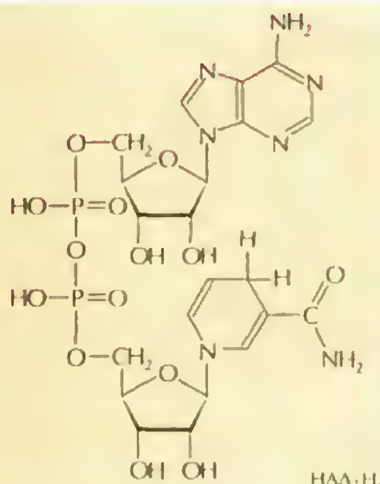


В этой реакции атом водорода, который присоединяется к НАД, поступает из альдегидной группы, а ион водорода — из воды.

В других реакциях НАД•Н, наоборот, отдаёт пару электронов. Например, при восстановлении карбонильной группы >C=O до группы >CHOH НАД•Н теряет атом водорода, а из окружающей среды поглощается ион водорода:







лять АТФ. Для превращения одной молекулы глюкозы нужна энергия двух молекул АТФ. Получается, что «чистый» выход АТФ в результате гликолиза равен двум молекулам.

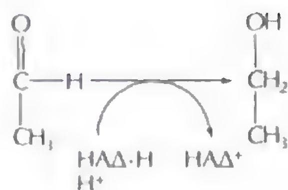
При превращении одного моля глюкозы в два моля молочной кислоты выделяется около 195 кДж свободной энергии. При этом в двух молях АТФ запасается примерно 61,2 кДж (30,6•2).

Коэффициент полезного действия (КПД) такого «агрегата», действующего в клетке, составляет приблизительно 30% (61,2/195•100%). Это не так мало. Например, КПД бензинового двигателя внутреннего сгорания, как правило, не превышает 30%.

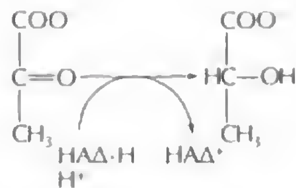
ПЕРЕНОСЧИК ЭЛЕКТРОНОВ

Как мы помним, реакции, связанные с переводом энергии в АТФ, представляют собой реакции окисления. В клетке есть специальная молекула, которая играет по отношению к электронам ту же роль, что АТФ по отношению к энергии. В одних реакциях она принимает электроны, в других — отдаёт. Имя клеточного аккумулятора электронов — никотинамидадениндинуклеотид, сокращённо — НАД.

Гликолиз протекает таким образом, что НАД сначала принимает электроны, а затем его восстановленная форма, которую обозначают НАД•Н, снова окисляется. При восстановлении одной молекулы НАД до НАД•Н выделяется энергия, достаточная для образования высокоэнергетической связи в одной молекуле 1,3-дифосфоглицериновой кислоты (та самая энергия, которая потом запасается в виде АТФ). На каждую молекулу глюкозы приходится две молекулы НАД•Н. Обратное окисление НАД•Н в НАД происходит на последней стадии гликолиза. В результате этой реакции из пировиноградной кислоты образуется молочная кислота.



Спиртовое брожение.



Молочнокислое брожение.

ЧЕМ ДЫХАНИЕ ЛУЧШЕ БРОЖЕНИЯ

Во многих анаэробах молочная кислота — конечный продукт превращения глюкозы. И она же является той органической молекулой, которая в конце концов принимает на себя электроны. Поэтому получение молочной кислоты из глюкозы называется молочнокислым брожением. Клетки анаэробов выделяют её в окружающую среду как шлак При большой физической нагрузке молочная кислота образуется в условиях недостатка кислорода и у высших организмов. Это происходит в клетках мышечных тканей. Молочная кислота должна удаляться из них с кровью, иначе наступает переутомление мышц. Позднее в печени молочная кислота вновь превращается в глюкозу.

У некоторых анаэробных организмов глюкоза преобразуется не в молочную кислоту, а в углекислый газ и этиловый спирт. Тогда говорят о спиртовом брожении. Спиртовое и молочнокислое брожения различаются лишь в самом конце. На предпоследней стадии спиртового брожения пировиноградная кислота разлагается до углекислого газа и уксусного альдегида. Затем окисление НАД•Н до НАД приводит к превращению альдегида в этиловый спирт. Электроны в этом случае достаются молекуле спирта. Приготовление вин из продуктов, содержащих углеводы, основано на спиртовом брожении. При этом микроорганизмы запасают энергию, а виноделы получают в качестве отброса их жизнедеятельности алкогольные напитки.

При молочнокислом или спиртовом брожении высвобождается гораздо меньше энергии, чем скрыто в химических связях глюкозы. Разложение глюкозы до молочной кислоты даёт 195 кДж на каждый моль исходного вещества. А вот в реакции полного окисления глюкозы — $C_6H_{12}O_6+6O_2 \rightarrow 6CO_2+6H_2O$ — выделяется почти 2850 кДж! Получается, что при брожении большая часть энергии остаётся спрятанной в химических связях молочной кислоты или спирта и просто-напросто выбрасывается. Но не стоит винить анаэробные организмы за такое расточительное отношение к энергии. Ведь они были первыми возникшими на Земле живыми существами. Уже потом появились аэробные организмы, и жизнь стала экономнее подходить к запасу энергии. Аэробы используют в качестве конечного пункта приёма электронов кислород. Благодаря этому глюкоза разлагается до углекислого газа и воды, и аэробы получают намного больше энергии, чем их менее развитые соседи по планете.

Если бы глюкоза сразу вступала в реакцию с кислородом, выделялось бы 2850 кДж. Но это была бы совершенно бесполезная трата энергии, поскольку тогда она не будет запасаться в виде АТФ, а рассеется в окружающей среде. Поэтому в организмах аэробов через множество химических реакций пролегает очень долгий путь от глюкозы к углекислому газу. Цель этих превращений — извлекать малыми дозами энергию, содержащуюся в химических связях глюкозы, и переводить её в молекулу АТФ.



ЦИКЛ КРЕБСА. «ОДИССЕЯ» ЩАВЕЛЕВОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

У аэробов, так же, как и у анаэробов, глюкоза проходит через реакции гликолиза. Но на завершающей стадии из пировиноградной кислоты не образу-

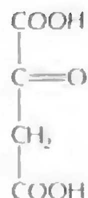
ется молочная кислота или спирт. В организмах аэробов с пировиноградной кислотой начинают происходить «приключения», ещё более увлекательные и захватывающие, чем гликолиз. В некоторых из этих химических реакций участвуют не только продукты превращений пировиноградной кислоты, но и молекулы другой кислоты — щавелевоуксусной.

После распада пировиноградной кислоты до углекислого газа и воды щавелевоуксусная кислота вновь образуется в первозданном виде. Это циклическое превращение было открыто в 1937 г. английским биохимиком Хансом Адольфом Кребсом (1900— 1981). В честь него оно получило название цикла Кребса.

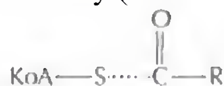
В цикле Кребса энергия переводится в АТФ благодаря химическому соединению, которое называется кофермент А. При этом кофермент А помогает некоторым ферментам, принимающим участие в катаболических реакциях. Он имеет достаточно сложное химическое строение; его принято обозначать как КоА-SH.

На одной из стадий цикла Кребса образуется вещество, в котором кофермент А связан с остатком карбоксильной группы. Эта связь высокоэнергетическая. При её разрушении выделившаяся энергия

тратится на синтез молекулы АТФ. Всего в ходе цикла Кребса организм получает из каждой молекулы глюкозы ещё две молекулы АТФ. При этом образуется шесть молекул углекислого газа.
В цикле Кребса работает и уже знакомый нам аккумулятор электронов НАД. Ведь в результате распада пировиноградной кислоты до углекислого газа происходит окисление атомов углерода. Электроны и атомы водорода достаются НАД. Одна молекула пировиноградной кислоты даёт четыре молекулы НАД•Н. Но здесь, в отличие от гликолиза, НАД действует не один. У него появляется «коллега» по приёму электронов с созвучным именем флавинадениндинуклеотид (ФАД). В дополнение к четырём молекулам НАД•Н при превращениях пировиноградной кислоты образуется одна молекула восстановленной формы ФАД, которую обозначают ФАД•H_2.
Разложение молекулы глюкозы до углекислого газа через гликолиз и цикл Кребса даёт аэробному организму четыре молекулы АТФ (две от гликолиза и две от цикла Кребса),



Молекула щавелевоуксусной кислоты состоит из четырёх атомов углерода. Её можно условно разбить на две половинки. Одна напоминает уксусную кислоту (CH_3COOH), а другая — щавелевую кислоту (HOOC—COOH). Поэтому её и называют щавелевоуксусной.



Соединение
с высокоэнергетической связью, образующееся в цикле Кребса.

ЧТО ТАКОЕ ФАД

Строение ФАЛ в чём-то напоминает НАД (это тоже динуклеотид), но в целом оно сложнее.
ФАД, как и НАД, можно представить реагирующим с двумя атомами водорода:

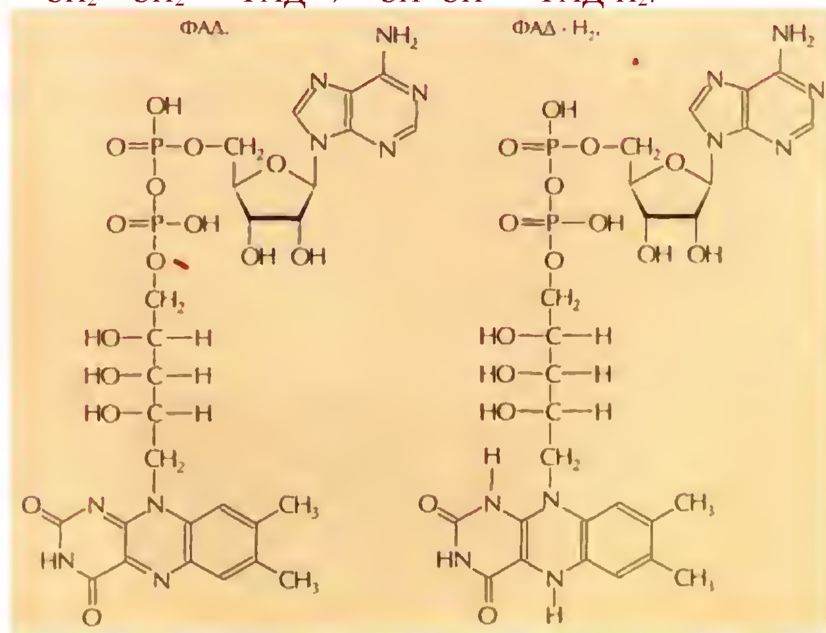


ФАД+2Н→ФАД•H_2.

Но в отличие от своего «коллеги» ФАД не отпускает на свободу даже ион водорода: он забирает его к себе вместе со вторым электроном. НАД и ФАД принимают участие в разных реакциях. Например, ФАД получает свои электроны при превращении одинарной связи между атомами углерода в двойную связь:



—CH_2—CH_2—+ФАД →—CH=CH—+ФАД•H_2.



десять молекул НАД•Н (у аэробов молочная кислота не образуется, и потому две молекулы НАД•Н, синтезированные при гликолизе, не расходуются) и две молекулы ФАД•H_2. Однако на этом миссия глюкозы не окончена. Дальше в дело вступают электроны и атомы водорода глюкозы, оказавшиеся у аккумуляторов электронов — НАД•Н и ФАД•H_2.

ИГРА С ЭСТАФЕТНОЙ ПАЛОЧКОЙ

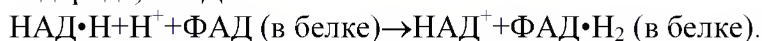
Конечным пунктом приёма электронов у аэробных организмов служит кислород: именно ему НАД•Н и ФАД•H_2 должны передать имеющиеся у них электроны. Кислороду это выгодно, потому что он очень сильный окислитель (как говорят химики, обладает большим сродством к электронам). Действительно, при реакции одного моля НАД•Н с половиной моля кислорода выделяется около 220 кДж (53 ккал) свободной энергии:


НАД•Н+H^++0,5$O_2$$\rightarrow$НАД$^+$+$H_2O$.

Для перевода этой энергии в АТФ нужно «разбить» её на маленькие дозы (чуть больше 30,6 кДж, чтобы хватило на синтез АТФ). В организме существует целая цепь переноса электронов от НАД•Н к кислороду. Электроны передаются по ней, как эстафетная палочка в командных играх. Игроками здесь являются различные химические вещества. Первый принимает электроны от НАД•Н, передаёт их второму, тот следующему, и так продолжается до тех пор, пока последний из них не отдаст свои электроны молекуле кислорода. Участники трёх



звеньев этой цепи оказываются гораздо более сильными окислителями, чем те вещества, которые непосредственно передают им электроны. Передача эстафеты таким игрокам выгодна — при этом выделяется энергия, которая переводится в молекулу АТФ. Из одной молекулы НАД•Н получается три молекулы АТФ. ФАД•H_2 включается в соревнование чуть позже, пропуская первого из тех трёх игроков, с чьей помощью извлекается энергия. Поэтому одна молекула ФАД•Н, даёт организму только две молекулы АТФ. В начале цепи переноса электронов расположены белки, содержащие молекулу ФАД. Игра начинается, когда НАД•Н отдаёт «эстафетную палочку» (электроны и атомы водорода) ФАД:

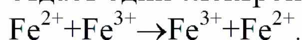

НАД•Н+H^++ФАД (в белке)$\rightarrow$НАД$^+$+ФАД•H_2 (в белке).

Теперь для самого ФАД•H_2 наступает очередь отдавать. Следующего участника зовут кофермент Q. Это сложная органическая молекула, её обозначают KoQ. Как и ФАД, она может принимать два атома водорода со своими электронами:


ФАД•H_2 (в белке)+KoQ$\rightarrow$ФАД (в белке)+KoQ•H_2.

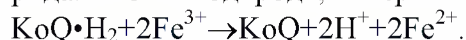
На этой стадии подключаются и те молекулы ФАД•H_2, которые образовались в цикле Кребса. Они тоже отдают атомы водорода с электронами коферменту Q.

Остальные игроки — особые белки, содержащие ионы железа, которые могут иметь заряд +2 или +3. Если атом железа теряет два электрона, получается ион Fe^{2+}, а если три электрона — ион Fe^{3+}. Ионы железа могут обмениваться между собой электронами — менее окислённый ион (с зарядом +2) отдаёт один электрон более окисленному (с зарядом +3):


$Fe^{2+}+Fe^{3+}\rightarrow Fe^{3+}+Fe^{2+}$.

Именно так и происходит передача «эстафетной палочки» между игроками, содержащими ионы железа. У первого из них есть ион с зарядом +3. Двум таким ионам отдаёт свои два электрона кофермент Q, которому они достались в составе атомов водо-

рода. Атомы водорода, потеряв свои электроны, превращаются в ионы водорода:



$KoQ{\bullet}H_2+2Fe^{3+}\rightarrow KoQ+2H^{+}+2Fe^{2+}$.

Следующие участники тоже имеют ионы железа с зарядом +3. Электроны передаются им по одному. Так происходит до последнего игрока в этой цепочке, у которого вместо железа содержится ион меди. Заряд этого иона равен +2. Получив один электрон от иона железа с зарядом +2, ион меди меняет свой заряд на +1: $Cu^{+2}+Fe^{2+}\rightarrow Cu^{+1}+Fe^{3+}$

Эстафетная палочка почти дошла до финиша. Осталось только передать её молекуле кислорода. Помимо самого кислорода и ионов меди, в этом участвуют и выбывшие на время из игры два иона водорода. В результате из кислорода и ионов водорода образуется молекула воды:



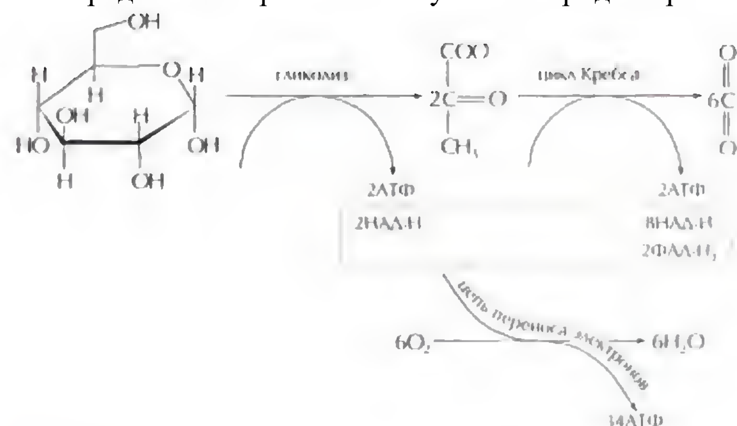
$2Cu^{+1}+0{,}5O_2+2H^{+}\rightarrow 2Cu^{+2}+H_2O$.

На трёх этапах выделяется энергия, достаточная для синтеза АТФ. Свободная энергия, которая запасается в АТФ благодаря окислению одного моля НАД•Н, составляет 92 кДж (30,6•3). А всего при окислении НАД•Н кислородом выделяется 220 кДж. Поделив первую величину на вторую и умножив результат на 100, можно получить коэффициент полезного действия цепи переноса электронов. Он равен приблизительно 40 %.

Белки с ионами железа, участвующие в передаче электронов, называются *цитохромами* (от *греч.* «цитос» — «клетка» и «хрома» — «цвет»). Молекулы цитохромов поглощают видимый свет и за счёт этого приобретают характерную окраску. Они были открыты ещё в XIX в., но их биологическую роль удалось установить лишь в первой трети XX в. Тогда же они получили своё название.

ТРИДЦАТЬ ВОСЕМЬ АТФ

На передаче электронов молекуле кислорода «приключения» глюкозы в



«Доход» аэробной клетки от одной молекулы глюкозы.

клетке заканчиваются. Из каждой образовавшейся при распаде глюкозы молекулы НАД•Н получаются три молекулы АТФ, а из каждой молекулы ФАД•H_2 — две молекулы АТФ. Всего одна молекула глюкозы даёт клетке десять молекул НАД•Н и две молекулы ФАД•H_2. Если учесть, что при распаде глюкозы до углекислого газа синтезировались ещё четыре АТФ, всего образуется 38 молекул АТФ на одну молекулу глюкозы (4+10•3+2•2).

Аэробная клетка запасает 1163 кДж свободной энергии (30,6•38) с одного моля глюкозы. А выделяется за счёт окисления кислородом одного моля глюкозы около 2850 кДж. Значит, КПД «аэробной машины» по вырабатыванию энергии равен примерно 40% (1163: 2850•100%). КПД «анаэробной машины», в которой всё заканчивается на стадии гликолиза, составляет приблизительно

30% -верхний предел бензинового двигателя внутреннего сгорания. КПД 40% характерен для более экономичных дизельных двигателей. Так что можно сказать, что в анаэробах действуют природные «бензиновые двигатели», а в аэробах — природные «дизели». Но главное достижение природы, создавшей после анаэробов аэробные организмы, совсем не в этом. Благодаря дыханию организм извлекает из одного и того же количества глюкозы почти в 20 раз больше энергии, чем при брожении!

531

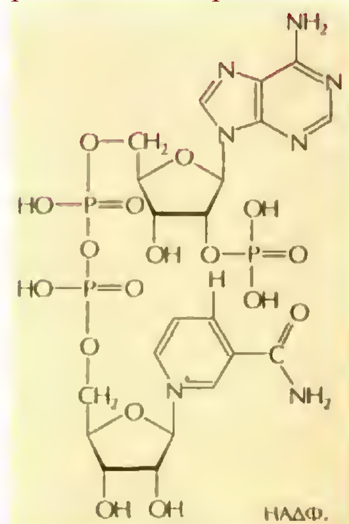
СУДЬБА ЖИРОВ И БЕЛКОВ

Помимо углеводов, на упаковке пищевых продуктов обычно указывается содержание жиров и белков. Жиры представляют собой основное резервное топливо (его ещё называют «энергетическим депо») живых организмов. Как правило, клетка начинает извлекать энергию из жиров, когда исчерпан запас углеводов. Происходит это в клетках печени, почек, сердечной и скелетных мышц. У голодающих животных, пребывающих в состоянии спячки, у перелётных птиц жир — главный источник энергии.

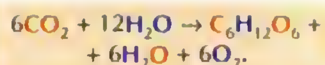
Молекулы триглицеридов (основы жиров) состоят из связанных друг с другом молекул глицерина и жирных кислот — органических соединений, содержащих чётное число атомов углерода (от 14 до 22) и карбоксильную группу, из-за которой они и называются кислотами. Жиры расщепляются организмом на жирные кислоты и глицерин. Дальше их пути в клетке временно расходятся. Из глицерина образуется 1,3-дифосфоглицериновая кислота, и в таком виде он включается в гликолиз. А жирные кислоты окисляются; при этом от них отщепляются фрагменты, содержащие по два атома углерода. Эти фрагменты участвуют в .цикле Кребса. Здесь остатки жирных кислот встречаются с остатками глицерина и уже все вместе превращаются в углекислый газ.

СИНТЕЗ ПОСРЕДСТВОМ СВЕТА

Рассуждая об энергии и жизни, нельзя обойти вниманием «энергетических кормильцев» большинства живых организмов на Земле. Клетки таких «кормильцев» улавливают солнечную энергию и переводят её в энергию химических связей. В первую очередь, это клетки зелёных растений, которые обладают способностью к *фотосинтезу,* т. е. к синтезу посредством света.



Растения производят сложные органические молекулы и кислород из углекислого газа и воды. При этом из атомов кислорода, входящих в состав воды, образуются молекулы кислорода. Вместе со своим электроном атомы водорода, принадлежавшие воде, а также атомы углерода и кислорода углекислого газа достаются органическому соединению. Например, на производство одной молекулы глюкозы и шести молекул кислорода растения расходуют в общей сложности шесть молекул CO_2 и шесть молекул H_2O (здесь атомы, принадлежавшие молекулам углекислого газа, изображены красным цветом, а атомы, входившие в состав воды, — синим):



В этом уравнении, на первый взгляд, допущена неточность. Слева изображено 12 молекул воды, а справа — шесть. Можно просто-напросто сократить левую и правую части на шесть H_2O. Это было бы верно, если бы такая реакция проходила в клетке в одну стадию. Но атомы водорода со своими электронами переносятся к углекислому газу через длинную цепочку посредников. При получении одной молекулы глюкозы в клетке сначала разлагается 12 молекул воды, а потом вновь образуется шесть молекул.

цепочка посредников чем-то очень напоминает передачу «эстафетной палочки» в аэробах. В фотосинтезе участвует ещё одна молекула из группы аккумуляторов электронов. Для НАД это не просто «коллега», а «близкий родственник». Зовут его НАДФ, буква «Ф» означает «фосфат». НАДФ отличается от НАД всего лишь одной фосфатной группой, и действует он так же, как и НАД: может принимать и отдавать атом водорода со своим электроном и ещё один электрон. В фотосинтезе они достаются НАДФ от молекулы воды, в результате чего и выделяется кислород:


$2НАДФ^+ + 2H_2O \rightarrow 2НАДФ{\bullet}Н + 2H^+ + O_2.$

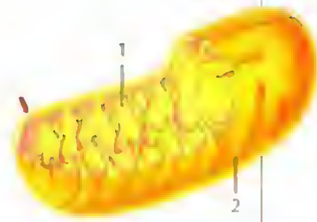
И эта реакция протекает не в одну стадию, а через множество посредников. Кислород — гораздо более сильный окислитель, чем НАДФ. В молекуле воды атом кислорода оттягивает к себе два электрона атомов водорода. Просто так кислород никогда не отдаст эти электроны молекуле НАДФ. Скорее, наоборот, молекула кислорода может легко отобрать электроны у НАДФ• Н. Однако в рас-

Белки необходимы организму, прежде всего как источник аминокислот. Попав в организм, они расщепляются на отдельные строительные блоки. Затем клетка выстраивает из них новые нужные организму белки (см. статьи «Азбука живой материи. Белки» и «Экспрессия генов»). Но иногда аминокислоты используются и для получения энергии. Например, это происходит при длительном голодании, когда израсходованы все запасы углеводов и жиров. Часть аминокислот распадается на двухутлеродные фрагменты, которые поступают в цикл Кребса для дальнейшей «обработки». Другие аминокислоты организм превращает в промежуточные продукты цикла Кребса.

«ЗАВОДЫ» ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЭНЕРГИИ

В клетках высших организмов есть специальные «заводы» по производству АТФ, где происходят реакции цикла Кребса и «эстафетный» перенос электронов. Природное сырьё доставляется на них уже в подготовленном виде. Его предварительная обработка (разложение больших молекул на отдельные блоки и гликолиз) происходит вне этих «заводов» — в клеточной цитоплазме.

Называются такие «заводы» *митохондриями* (от *греч.* «митос» — «нить» и «хондрион» — «зёрнышко»).



Строение митохондрии.
1 — кристы;
2 — оболочка, состоящая из двух мембран.

тениях существует особая молекула-посредник. В одном состоянии она отдаёт электроны НАДФ, а в другом — возвращает их себе за счёт атома кислорода воды. В результате два электрона всё-таки уходят от атома кислорода к молекуле НАДФ.

Посредник может менять своё состояние благодаря солнечному свету. В клетках растений содержатся сложные органические молекулы, которые, как было обнаружено учёными, поглощают красный и сине-фиолетовый свет. Это и есть посредники между атомом кислорода воды и НАДФ. Зелёный свет они отражают, поэтому листья растений имеют зелёную окраску. Такие молекулы назвали *хлорофиллами* (от *греч.* «хлорос» — «зеленоватый» и «филлон» — «лист»).

В обычном состоянии хлорофилл не склонен отдавать электроны. Однако, поглотив свет, «зелёная» молекула меняет своё состояние. Через цепь посредников электроны доходят до НАДФ. А потерявший электрон хлорофилл превращается в очень сильный окислитель, способный окислять многие соединения. Его «жертвой» становится молекула воды. Разлагаясь, каждая молекула H_2O отдаёт два электрона двум молекулам хлорофилла. При этом из двух молекул

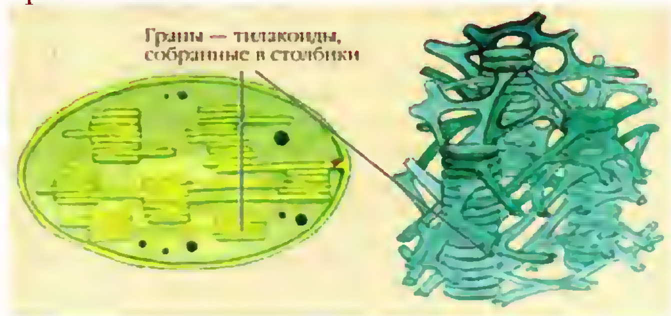
H_2O образуется молекула кислорода и четыре иона водорода:



Хлорофилл теряет электрон, так как солнечный свет сообщает тому дополнительную энергию. Путешествуя по цепи посредников, электрон постепенно расходует избыточную энергию — она тратится на синтез АТФ. Интересно, что после этого электрон попадает на другую молекулу хлорофилла, несколько отличающуюся от первой. Здесь он снова получает энергию света, которая идёт на то, чтобы перенести этот электрон через новую цепочку посредников на НАДФ.

Так заканчивается первая стадия фотосинтеза. Она называется световой стадией и может протекать только при солнечном свете. Во время второй, темновой, стадии энергия АТФ и атомы водорода с электронами НАДФ•Н используются для превращения углекислого газа в органические молекулы. Энергия света окончательно переводится в энергию химических связей.

Как и в аэробных организмах, в клетках растений есть специальные «заводы» по производству энергии, но они отличаются от дыхательных «заводов». Из-за хранящихся в них «зелёных» молекул эти образования называются *хлоропластами* (от *греч.* «пластес» — «образованный», «вылепленный»). По мнению ряда учёных, хлоропласты тоже являются потомками клеток низших организмов.

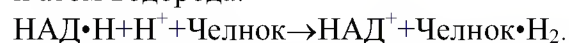


Строение растительного хлоропласта.

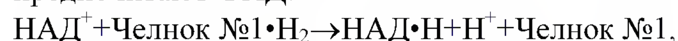
В клетках разных типов форма митохондрий может быть самой разнообразной. Например, в клетках печени они похожи на мяч, в клетках почек имеют форму цилиндра, а в соединительной ткани высших организмов напоминают нити. Длина митохондрий, как правило, колеблется от 1,5 до 10 мкм, а ширина — от 0,25 до 1 мкм.

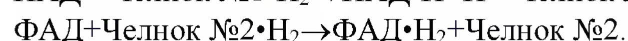
Обычно проектировщики стараются расположить завод поближе как к источникам сырья, так и к потребителям конечной продукции. То же самое происходит и в живых организмах. Энергетические «заводы» располагаются в клетке рядом с теми участками, которые нуждаются в АТФ, а также недалеко от природного сырья, например вблизи запасов резервного топлива — жировых капелек,

находящихся в клетке. Есть и такие митохондрии, которые могут свободно перемещаться по клетке. Некоторые учёные полагают, что митохондрии — это потомки клеток низших организмов, которые когда-то сумели проникнуть внутрь клеток более развитых соседей по планете. Им там очень понравилось, и в благодарность низшие организмы стали помогать своим хозяевам в производстве энергии. Возможно, именно так предки высших организмов научились дышать.
Многие молекулы, в том числе АТФ и АДФ, не могут самостоятельно проходить сквозь оболочку митохондрий. Для их доставки в оболочке энергетических «заводов» есть специальные молекулы-переносчики — особые белки. Каждый переносчик отвечает за определённую молекулу, «удостоверением личности» которой является её химическое строение. Когда он узнаёт свою пассажирку, то даёт ей «разрешение на перевозку». Химически это означает, что молекула связывается с переносчиком так же, как, например, реагирующие друг с другом вещества связываются с ферментом. Затем молекула транспортируется внутрь «завода» или, наоборот, наружу.
Оболочка митохондрий непроницаема и для молекулы НАД•Н. Оказывается, молекула НАД•Н вообще не попадает внутрь неё. Она отдаёт атомы водорода с электронами специальному челноку, который курсирует между митохондрией и окружающей средой, а сама остаётся снаружи. Челнок — это тоже небольшая органическая молекула. Он окисляет молекулу НАД•Н, отбирая у неё электроны и атом водорода:


$НАД•Н+Н^{+}$+Челнок→$НАД^{+}$+Челнок•$Н_2$.

В митохондрии есть свои молекулы НАД и ФАД. Попав туда, челнок отдаёт им доставленный груз. Причём некоторые такие посредники работают только с молекулой НАД, другие же, напротив, предпочитают ФАД:


$НАД^{+}$+Челнок №1•$Н_2$→НАД•$Н+Н^{+}$+Челнок №1,


ФАД+Челнок №2•$Н_2$→ФАД•$Н_2$+Челнок №2.

Внутри энергетического «завода» НАД•Н и ФАД•$Н_2$ включаются в цепь переноса электронов. Здесь злую шутку с клеткой может сыграть арифметика. На одну молекулу глюкозы в клетке получается десять молекул НАД•Н. Из этих десяти молекул две поставляет гликолиз. А гликолиз происходит за пределами энергетического «завода». Значит, атомы водорода и электроны с этих двух молекул надо доставить в митохондрию с помощью «челнока». Если это Челнок № 2, то из них получается две молекулы ФАД•$Н_2$. Одна молекула ФАД•$Н_2$ даёт клетке на одну молекулу АТФ меньше, чем одна молекула НАД•Н. Значит, в результате деятельности Челнока № 2 клетка недополучит две молекулы АТФ. Общий выход АТФ в этом случае составит не 38, а лишь 36 молекул.
Замечательный австрийский философ и биолог Конрад Лоренц (1903— 1989), лауреат Нобелевской премии по биологии 1973 г., как-то сравнил жизнь с «песчаной отмелью в реке, отложившейся поперёк течения и способной задержать тем больше песка, чем больше она уже успела его на-

брать». Река — это весь объём солнечной энергии, а песчинки — та энергия, что запасается в виде молекулы АТФ. Конечно, основной поток проходит мимо зарождающейся отмели, по и накопленных песчинок вполне достаточно для превращения её в маленький островок жизни.

ХРАНИТЕЛЬ НАСЛЕДСТВЕННОЙ ИНФОРМАЦИИ. ДНК

ИЗ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

Эта история началась с работы швейцарского биолога Иоганна Фридриха Мишера (1844—1895), изучавшего клеточное ядро. В 1868 г. он проводил эксперименты с клетками гноя (лейкоцитами), и из их ядер ему удалось выделить новое вещество, содержащее фосфор. Мишер назвал это вещество нуклеином (от *лат.* nucleus — «ядро»). Позже обнаружилось, что нуклеин включает в себя белок как основной компонент, а также кислый компонент неизвестной природы. Его назвали нуклеиновой кислотой. Впоследствии Мишер выделил нуклеиновую кислоту из нескольких источников и активно

изучал её свойства, однако биологическая роль и химическая структура этого вещества оставались невыясненными ещё в течение 80 лет.

Медленно и трудно, шаг за шагом приближались учёные к разгадке структуры и функций нуклеиновой кислоты. И чем больше о ней становилось известно, тем сильнее поражали необычные свойства этого вещества. Во-первых, было установлено, что количество нуклеиновой кислоты в одной клетке — величина постоянная для данного организма. В то же время содержание любого другого компонента, например белков, существенно зависит от типа клетки. Во-вторых, количество нуклеиновой кислоты в клетке обусловлено только сложностью организма и почти в тысячу раз возрастает при переходе от бактерий к млекопитающим. Для сравнения: количество белков клетки у бактерий и человека различается всего в десятки раз.

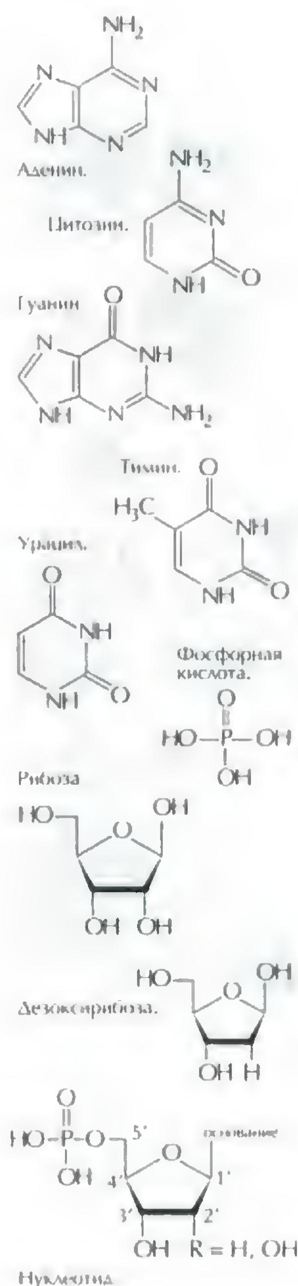
Но самое удивительное свойство нуклеиновой кислоты состоит в том, что её молекула способна переходить от одной бактерии к другой, сообщая ей при этом некоторые наследуемые признаки. Биологи провели такой опыт: взяли заразные и незаразные бактерии, которые немного различались по внешнему виду. Заразные бактерии условно назвали шероховатыми, а незаразные — гладкими. Шероховатые бактерии убили нагреванием и добавили их к живым гладким. Когда смесь бактерий ввели мыши, она погибла от инфекции. Из тела этой мыши выделили бактерии, и оказалось, что источником инфекции были гладкие бактерии. «Заразные» свойства появились у них после взаимодействия с мёртвыми шероховатыми бактериями. Значит, существует такое вещество, которое несёт в себе информацию об организме, и, попав в другой организм, наделяет его свойствами бывшего «хозяина». Передаваемые по наследству свойства и называют *наследственной,* или *генетической, информацией* (от *греч.* «генос» — «род», «происхождение»),

В начале 40-х гг. XX в. американскому микробиологу Освальду Эйвери (1877—1955) удалось выделить из бактерий вещество — носитель наследственности. Эксперименты «показали: данное вещество не что иное, как открытая Мишером ещё в прошлом столетии нуклеиновая кислота. Это стало настоящим переворотом в науке, опровергшим общепризнанные представления учёных. Большинство из них считали, что генетическую





Молекула нуклеиновой кислоты по сравнению с молекулами вроде воды или аммиака — просто Гулливер в стране лилипутов!



информацию несёт молекула белка. В отличие от нуклеиновой кислоты, о белке тогда было известно сравнительно много, однако никаких данных, прямо доказывающих его генетическую роль, не имелось. И всё же устоявшиеся взгляды оказались сильнее. Даже после убедительных экспериментов Эйвери многие учёные не соглашались признать самую главную функцию в мире живых организмов за нуклеиновой кислотой. Они утверждали, что Эйвери недостаточно тщательно очистил это вещество от примеси содержащихся в ядре клетки белков. На самом деле, говорили они, за передачу наследственности отвечает именно белок, а Эйвери ошибочно приписал его свойства нуклеиновой кислоте.

Однако споры среди учёных продолжались недолго. Как оказалось, генетическая роль нуклеиновой кислоты очень удачно объясняла многие её свойства. Во-первых, каждая клетка содержит постоянное количество нуклеиновой кислоты и, следовательно, несёт полную информацию о целом организме. Во-вторых, чем сложнее организм, тем больше информации заключено в его клетках, поэтому количество нуклеиновой кислоты в клетке возрастает со сложностью организма.

НУКЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА В РУКАХ ХИМИКОВ

Открытие генетической роли нуклеиновой кислоты пробудило интерес к ней со стороны представителей различных областей науки. К исследованию важнейшей молекулы подключились и химики. Их интересовало, из чего состоит молекула нуклеиновой кислоты, или, другими словами, какова её химическая природа. Ответ на этот вопрос был очень важен для понимания того, как нуклеиновая кислота выполняет свою функцию.

Ещё в 30-х гг. XX столетия учёные установили, что молекула нуклеиновой кислоты очень велика по размерам, намного больше любой другой известной молекулы. Она состоит из огромного числа звеньев, соединённых между собой химическими связями в длинную цепочку, подобно нитке бус. Молекулу можно разобрать на отдельные «бусинки», если провести реакцию гидролиза, т. е. разрушить химические связи между звеньями с помощью воды. В результате образуются небольшие фрагменты молекулы нуклеиновой кислоты, называемые *нуклеотидами.* Чтобы определить строение целой молекулы, необходимо установить структуру «бусинок»-нуклеотидов, а затем — тип связи между ними в молекуле. Эта сложная, кропотливая работа была закончена к началу 50-х гг. Учёные установили следующее.

Нуклеотиды обладают сложной структурой. Они содержат остаток фосфорной кислоты, остаток молекулы углевода и остаток основания.

Углеводные остатки в нуклеиновых кислотах бывают двух типов; у одних на гидроксильную группу меньше, чем у других. Первый углеводный остаток называется дезоксирибозой, а второй —- рибозой.

Остатки оснований принадлежат к пяти различным типам. Два из них очень похожи и отличаются только тем, что у одного есть метальная группа CH_3, а у второго она отсутствует. Остаток с метильной группой называется тимином, а без неё — ура-

цилом. Другие остатки оснований — это аденин, гуанин и цитозин.

Существует две разновидности нуклеиновых кислот. Одна содержит остатки дезоксирибозы и основания аденин, гуанин, цитозин и тимин. Это дезоксирибонуклеиновая кислота (сокращённо ДНК) — по названию углеводного остатка. А нуклеиновая кислота другого типа содержит остатки рибозы и основания аденин, гуанин, цитозин и урацил. Она называется рибонуклеиновой кислотой (РНК). Итак, два типа кислот отличаются структурой входящего в их состав углеводного остатка, а также структурой одного из оснований.

В молекулах ДНК и РНК нуклеотиды соединены в длинную цепь ковалентной химической связью: гидроксильная группа углеводного остатка одного нуклеотида присоединяется к фосфатной группе другого нуклеотида. Таким образом, скелет цепи ДНК и РНК состоит из чередующихся углеводных и фосфатных остатков. Атомы углерода углеводных остатков принято обозначать цифрами от 1 до 5 с пометкой ' (штрих). Поэтому гидроксильная группа у третьего по счёту атома углерода называется 3'-гидроксильной группой (три-штрих), а гидроксильная группа у пятого атома углерода, к которой присоединяется остаток фосфорной кислоты, — 5'-гидроксильной группой. Химическую связь между 3'-гидроксильной группой одного нуклеотида и фосфатной группой другого принято называть *межнуклеотидной связью.* У каждого нуклеотида в цепи ДНК или РНК две такие связи: в одной участвует его гидроксильная, а в другой — фосфатная группа. И только первый и последний нуклеотиды цепи образуют по одной межнуклеотидной связи. Следовательно, на одном конце молекулы находится свободная фосфатная группа (5'-конец), а на другом — свободная гидроксильная группа (3'-конец).

При записи последовательности нуклеотидов принято обозначать их одной буквой — в соответствии с входящим в их состав основанием. В РНК нуклеотид, содержащий остаток аденина, обозначается А, нуклеотид с

Цепь ДНК или РНК.

остатком гуанина — Г, цитозина — Ц, урацила — У. А нуклеотиды ДНК помечают индексом «д» (дезокси-): дА, дГ, дЦ, дТ. Однако часто его опускают, подразумевая, что речь идёт о дезоксинуклеотидах. Распространено также обозначение нуклеотидов латинскими буквами — A, G, C, T, U.

Последовательность нуклеотидов всегда записывается в направлении 5'→3'. Например, 5'-ГАТАТЦТ-3'. Это значит, что у крайнего левого остатка Г есть свободная 5'-фосфатная группа, а у крайнего правого остатка Т — свободная 3'-гидроксильная группа. Интересно отметить, что АЦГ и ГЦА — разные соединения, поскольку в первом случае у остатка А имеется свободная фосфатная группа, во втором — свободная гидроксильная группа, а у остатка Г — наоборот.

Определив химическую природу нуклеиновых кислот, учёные смогли понять «химический язык», на котором в молекуле записана генетическая информация. Молекула нуклеиновой кислоты состоит из трёх многократно повторяющихся элементов:

остатков основания, углевода и фосфорной кислоты. Остаток углевода в нуклеиновых кислотах неизменный: рибоза в РНК и дезоксирибоза в ДНК, остаток фосфорной кислоты одинаков для обоих типов. Разнообразие наблюдается только среди остатков оснований. Значит, единственная возможность записать генетическую информацию — использовать различные основания: А, Г, Ц и Т (У). Информация закодирована в последовательности, в которой расположены остатки оснований.

ДНК И РНК: «СЁСТРЫ-БЛИЗНЕЦЫ»

При всём сходстве химического строения молекулы ДНК и РНК выполняют совершенно разные функции в клетке. За хранение и передачу генетической информации отвечает ДНК, а РНК — лишь посредник в процессе считывания этой информации. Так как молекула ДНК имеет огромные размеры и очень плотно упакована в ядре, то извлекать информацию непосредственно из неё неудобно. А главное, клетке не всегда нужна полная информация, иногда требуется считать лишь отдельные сведения. Очень наглядна аналогия ДНК с гигантской библиотекой, в которой собраны все литературные произведения. Ведь если требуется прочитать одно конкретное сочинение, например «Преступление и наказание», удобнее взять отдельный том, а не полное собрание мировой литературы.



ДНК — полное собрание наследственной информации, РНК — отдельный том.

Клетка пошла по такому же пути. В нашем примере отдельная книга — это молекула РНК.

РНК — почти полная копия маленького кусочка ДНК, с которого считывается генетическая информация. Разница между ДНК и РНК состоит только в структуре углеводных остатков и одного из оснований. Но эта небольшая разница в строении приводит к значительным различиям в свойствах. Из-за того что углеводный остаток РНК содержит 2'-гидроксиль-ную группу, эта молекула, в отличие от устойчивой ДНК, легко подвергается гидролизу в клетке. Она живёт всего несколько минут, но этого достаточно, чтобы считать генетическую информацию. Нестабильность РНК — отнюдь не недостаток, а ценное свойство, которое позволяет регулировать её количество в клетке. Чем важнее генетическая информация, тем больше образуется РНК-копий. Но если данная информация вдруг утратит свою значимость, РНК быстро исчезнет, и клетка не будет отвлекаться на считывание «ерунды».

НА ПУТИ К УСТАНОВЛЕНИЮ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ДНК

Исходя только из химической структуры ДНК невозможно определить механизм передачи генетической информации. Для функционирования такой сложной молекулы важна не только химическая природа составляющих её элементов, но и форма, которую принимает в пространстве хитроумно уложенная цепь. Учёные понимали, что ключ к разгадке того, как работает ДНК, находится в её пространственной структуре.

Первым шагом на пути к разгадке секрета этой структуры стали результаты экспериментов американского биохимика Эрвина Чаргаффа (родился в 1905 г.). Он изучал содержание и состав ДНК в различных организмах и установил в 40-х гг. ряд важных за-

кономерностей. Во-первых, в ДНК, выделенной из разных клеток одного организма, процентное содержание нуклеотидов А, Т, Г и Ц (биохимики называют его нуклеотидным составом ДНК) одинаковое. Это значит, что любая клетка содержит полный набор информации обо всём организме. Во-вторых, у каждого биологического вида своё характерное соотношение (Г + Ц) : (А + Т), которое всегда остаётся постоянным. У разных видов оно колеблется от 22 до 74%. И в-третьих, в любой ДНК независимо от вида организма число остатков А всегда равно числу остатков Т, а число остатков Г — числу остатков Ц. Исходя из этого, учёные сделали вывод, что основания в ДНК встречаются попарно: если есть остаток А, то обязательно должен быть остаток Т, точно так же, как появление Г вызывает появление Ц.

Решающий эксперимент выполнили английские исследователи Розалин Элси Франклин (1921—1958) и Морис Хью Фредерик Уилкинс (родился в 1916 г.). Им удалось получить рентгенограмму волокон ДНК. На снимке чётко виден крест в середине, а также сильно затемнённые зоны в верхней и нижней частях. Когда рентгеновские лучи проходят через кристалл, они отклоняются от прямолинейного

движения (или, как говорят физики, претерпевают дифракцию) из-за ядер атомов, встречающихся на их пути. По отклонениям лучей можно определить расположение (координаты) атомов в исследуемом кристалле. В молекуле ДНК очень много разных атомов, поэтому дифракционная картина чрезвычайно сложная.

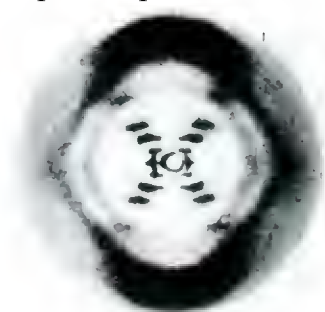
Крест в центре рентгенограммы говорит о том, что молекула ДНК свёрнута в спираль. Любая спираль — это повторяющаяся структура. В молекуле ДНК на каждом новом витке атомы повторяют в пространстве положение атомов на предыдущем витке. Минимальное расстояние между двумя повторяющимися точками спирали называется её периодом. Период спирали ДНК оказался равен 3,4 нм.

Итак, после экспериментов Чаргаффа и Уилкинса выяснилось, что основания в ДНК образуют пары, а сама молекула свёрнута в спираль. Теперь перед учёными стояла задача предложить такую модель структуры ДНК, которая соответствовала бы результатам этих исследований и объясняла, как генетическая информация может передаваться по наследству с помощью ДНК.

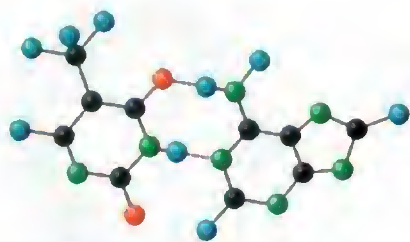
РАЗГАДКА СТРУКТУРЫ НАЙДЕНА

В 1953 г. американский биохимик Джеймс Дьюи Уотсон и английский биофизик и генетик Фрэнсис Харри Комптон Крик проанализировали полученную ранее рентгенограмму и создали пространственную модель молекулы ДНК. Это одно из наиболее впечатляющих открытий в молекулярной биологии, за которое Уотсон и Крик были в 1962 г. удостоены Нобелевской премии. Согласно их гениальной догадке, молекула ДНК представляет собой двойную спираль, образовавшуюся при закручивании двух цепочек ДНК вокруг общей оси симметрии. Спираль закручена по часовой стрелке, причём цепи направлены в противоположные стороны: рядом с 5'-концом одной цепи находится 3'-конец другой. На каждый виток спирали приходится ровно десять нуклеотидных пар. Остатки дезоксирибозы и фосфорной кислоты, образующие скелет молекулы, расположены на внешней стороне спирали. А остатки оснований обеих цепей уложены стопкой внутри спирали так, что плоскости этих оснований перпендикулярны её оси. Основания, находящиеся друг напротив друга в разных цепях, сильно сближены, поэтому между ними возникают нековалентные взаимодействия. Атомы водорода одного основания электростатически притягиваются атомами кислорода или азота другого основания. Химики называют этот тип взаимодействий водородными связями.

Размеры двойной спирали ДНК таковы, что поместиться внутри неё друг против друга могут лишь строго определённые пары оснований.

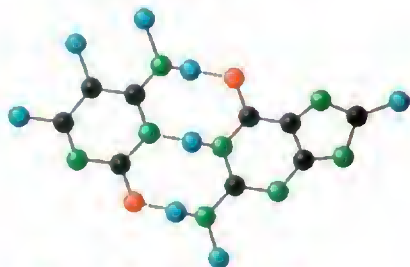


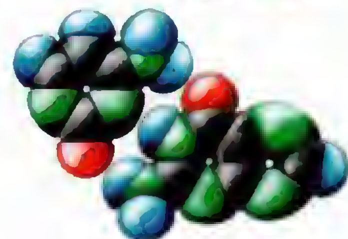
Рентгенограмма ДНК.





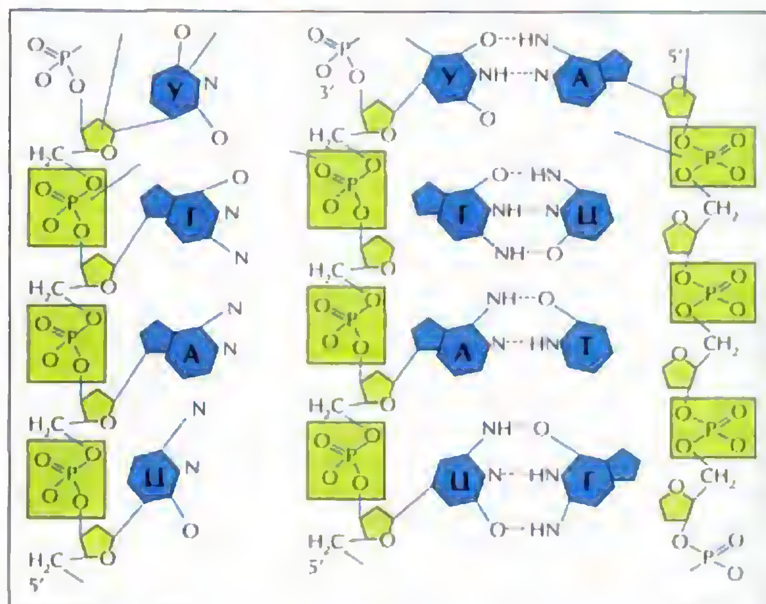
А—Т пара.



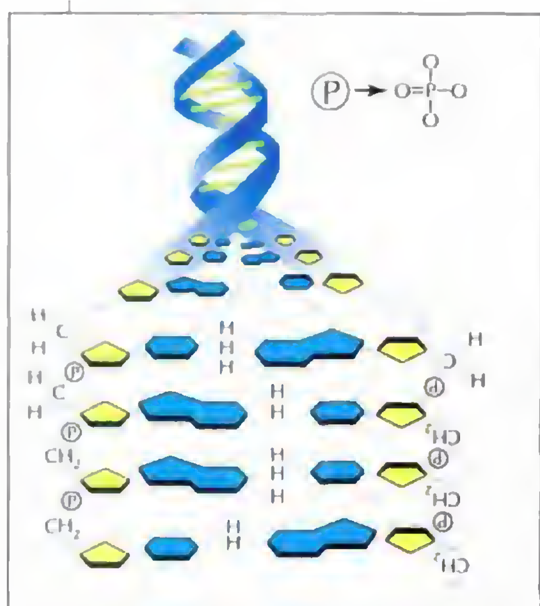


H C N O

Г—Ц пара.



ДНК и РНК.



Строение двойной спирали ДНК.

Внешний диаметр спирали равен 2 нм, а внутренний — 1,1 нм. В это пространство прекрасно укладываются пары А—Т и Г—Ц, в которых одно основание (А или Г) крупное, состоящее из шестиугольника и пятиугольника, а другое (Т или Ц) — маленькое, только из шестиугольника. В то же время

для пар А—А, Г—Г или А—Г из двух крупных оснований этого расстояния не хватает. А для пар Т—Т, Ц—Ц или Т—Ц, где оба основания маленькие, места более чем достаточно, но они оказались бы слишком далеко друг от друга, чтобы образовать водородные связи.

Помимо пространственных ограничений на формирование пар влияют и правила образования водородных связей. Атомы водорода в крупных (А и Г) и маленьких (Т и Ц) основаниях занимают вполне определённые положения. Аденин не может объединиться в пару с цитозином, поскольку тогда на месте одной связи оказалось бы два атома водорода, а на месте другой — ни одного. Точно так же гуанин не может создать пару с тимином. Аденин, напротив, образует с тимином две водородные связи, а гуанин с цитозином — три водородные связи. Ориентация этих водородных связей и расстояние между ними обеспечивают наиболее сильное взаимодействие между основаниями. Схема образования пар оснований, предложенная Уотсоном и Криком, прекрасно согласовывалась с экспериментами Чаргаффа, который показал, что количество А в ДНК равно количеству Т, а количество Г — Ц.

САМАЯ ДЛИННАЯ МОЛЕКУЛА

Цепи ДНК могут быть очень и очень длинными. Например, в ДНК кишечной палочки *Escherichia coli* насчитывается 4 млн. нуклеотидов, а в ДНК человека — 5 млрд.! Запись нуклеотидной последовательности ДНК кишечной палочки в однобуквенном обозначении заняла бы 2200 страниц, а чтобы записать последовательность ДНК человека потребовалось бы 2 800 000 страниц, или около 4300 таких томов, как эта книга. Линейная длина ДНК, содержащейся в клетке кишечной палочки, составляет 0,0014 м, или 1,4 мм, а человека — 1,7 м. Несмотря на огромную протяжённость, молекула ДНК имеет маленький поперечный размер: её диаметр 2 нм. Это значит, что если



Упаковка молекулы ДНК.

толщину молекулы ДНК увеличить до толщины человеческого волоса и при этом пропорционально увеличить её длину, то этим «волосом» можно было бы опоясать земной шар по экватору! Длина молекулы ДНК намного превосходит величину не только клеточного ядра, но и всей клетки. Например, размер ядра клетки печени человека равен в среднем 5 мкм, а целой клетки — 2 мкм. Как же почти двухметровая ДНК умещается в таком крошечном пространстве? Всё дело в плотной упаковке: полинуклеотидная цепочка ДНК намотана на молекулы специальных белков, как нить на катушки, а эти «катушки» собраны в сложную структуру. Такая структура, образованная одной свёрнутой молекулой ДНК, именуется *хромосомой* (от *греч.* «хрома» — «цвет» и «сома» — «тело»; название связано с тем, что для наблюдения в микроскоп хромосому необходимо обработать специальным красителем). Число хромосом неодинаково у разных видов организмов. У кишечной палочки 1 хромосома, а у человека — 46. Этот хромосомный набор содержится в каждой клетке нашего организма. А поскольку в организме взрослого человека в среднем около 10^{13} клеток, то суммарная длина всей ДНК составит $1{,}7 \cdot 10^{13}$ м. Она более чем в сто раз превышает расстояние от Солнца до Земли, которое равно $1{,}5 \cdot 10^{11}$ м!



Фотография хромосом человека, полученная с помощью электронного микроскопа.

И что самое интересное, при огромных размерах общая масса всей ДНК в теле человека — лишь около 0,5 г.

Молекула РНК по сравнению со своей длинной родственницей выглядит просто коротышкой. Самые крупные молекулы насчитывают не больше нескольких тысяч нуклеотидов, а самые мелкие — около сотни. Сильные различия в размере между близкими по химической природе молекулами ДНК и РНК объясняются их принципиально разными функциями в клетке.

Допустим, в одной цепи в определённом месте расположен остаток аденина, значит, напротив него в другой цепи обязательно обнаружится остаток тимина, и никакой другой. Точно так же если в одной цепи находится гуанин, напротив него обязательно появится цитозин. Поэтому, когда известна нуклеотидная последовательность одной цепи, всегда можно определить последовательность другой.

Две нуклеотидные цепочки ДНК не идентичны друг другу, но они, как принято говорить, *комплементарны.*
Интересно, что большинство клеточных РНК существует в одноцепочечной форме. Как правило, в РНК
образуются лишь небольшие участки двойной спирали между различными фрагментами одной и той же цепи. Обязательное требование к носителю генетической информации — способность к её точному копированию при каждом цикле клеточного деления. Комплементарность двух цепей ДНК приводит к простому механизму воспроизведения, или *репликации* (от *лат.* replicatio — «повторение»), ДНК. С одной стороны, модель Уотсона — Крика предполагает, что соединение двух цепей только водородными связями позволяет им разделяться. С другой стороны, поскольку основания способны образовывать только две строго определённые пары, каждая

цепь может служить образцом — *матрицей* (от *лат.* matrix — «источник») для построения другой цепи. Одна из цепей ДНК — это «негатив», с которого возможно отпечатать «позитив» — комплементарную ей цепь.

СТОП-КАДР!

ИДЁТ РЕПЛИКАЦИЯ

Если нарушить водородные связи между спаренными основаниями, две цепи ДНК легко разойдутся. Этого можно достичь либо добавлением в раствор ДНК кислоты, щёлочи или органического растворителя, либо нагреванием. Раскручивание двойной спирали происходит мгновенно при строго определённой температуре, которая зависит от длины молекулы и количества Г—Ц-пар (в такой паре образуются три водородные связи, поэтому она прочнее, чем пара А—Т с двумя водородными связями). При понижении температуры разделённые комплементарные цепи вновь объединяются в двойную спираль. Процесс расхождения и соединения цепей ДНК можно сравнить с застёгиванием и расстёгиванием молнии. Лёгкость, с которой работает молния-ДНК, очень важна для выполнения её биологических функций.
В живой клетке ДНК-молния расстёгивается в процессе репликации под действием специальных белков. Спираль раскручивается с немыслимой быстротой — 4500 оборотов в минуту, что превышает скорость вращения вала в двигателе автомобиля, преодолевающего 110 км в час! Трудно себе представить, как

ПРОГУЛКА ПО ХРОМОСОМЕ

Современный уровень понимания функционирования ДНК достигнут благодаря совместным усилиям различных наук. Из биологии было известно, что передача наследственной информации напрямую связана с хромосомами — сложными объектами, расположенными в клеточном ядре. Эта информация закодирована в большом количестве *генов* — единиц наследственности. Но что представляют собой гены, и каким образом они выполняют свои функции? Это стало ясно в 40-х гг. XX в. после опытов Эйвери. Если молекула ДНК способна передавать наследуемые свойства от одной бактерии к другой, значит, гены и ДНК — одно и то же, другими словами, гены это отдельные участки ДНК. А хромосома, как выяснилось позднее, — это одна очень длинная молекула лвухцепочечной ДНК.
В молекуле ДНК, содержащей от нескольких миллионов до нескольких миллиардов нуклеотидных пар, сосредоточено большое количество генов. Общее число генов можно оценить у таких простых организмов, как бактерии. Эти организмы не имеют ядра, и
их единственная хромосома расположена в цитоплазме. Подсчитано, например, что ДНК кишечной палочки, состоящая из 4 млн. нуклеотидных пар, включает от 3000 до 5000 генов. Если предположить, что кишечная палочка содержит 3000 генов, то каждый образует примерно 1300 нуклеотидных пар (4 000 000:3000). Тот факт, что пары оснований в двойной спирали ДНК

расположены на расстоянии 0,34 нм друг от друга, позволяет рассчитать физическую длину гена: 0,34 нм•1300=440 нм, или 0,44 мкм. Поскольку молекулярная масса одной нуклеотидной пары составляет примерно 650, то молекулярная масса среднего гена кишечной палочки 650•1300=845000.
По сравнению с бактериями в клетках эукариот — высших организмов, имеющих ядро, содержится гораздо больше ДНК. Например, в клетках плодовой мушки *Drosophila melanogaster* масса ДНК более чем в 25 раз превосходит её количество у кишечной палочки. А клетки млекопитающих несут в себе примерно в 600 раз больше ДНК, чем кишечная палочка. У эукариот генетическая информация распределена между несколькими хромосомами, число которых зависит от вида организма.

Вид	Число хромосом
Плодовая муха	8
Огородный горох	14
Медоносная пчела	16
Кукуруза	20
Лягушка	26
Лиса	34
Кошка	38
Мышь	40
Крыса	42
Кролик	44
Человек	46
Курица	78

Размер каждой эукариотической хромосомы может в 4—100 раз превышать размер единственной хромосомы прокариот. Например, физическая длина молекулы ДНК самой мелкой хромосомы человека составляет 30 мм, что в 20 раз больше длины молекулы ДНК кишечной палочки. Молекулы ДНК в 46 хромосомах человека неодинаковы по размеру: они могут различаться между собой более чем в 25 раз. Каждая хромосома несёт уникальный набор генов, совокупность которых составляет *геном* клетки.

САМАЯ ГЛАВНАЯ МОЛЕКУЛА

После того как учёные установили генетическую роль ДНК, возник вопрос: каким образом наследственная информация записана в этой молекуле? И прежде всего необходимо было определить, что же представляет собой эта информация.
Вначале полагали, что молекула ДНК построена из регулярно повторяющихся сочетаний четырёх различных нуклеотидов, например ...АТГЦ АТГЦ АТГЦ... или ...ГАЦТ ГАЦТ ГАЦТ... Но эти взгляды оказались ошибочными. Как следовало из экспериментов Чаргаффа, четыре основания содержатся в ДНК в различных количествах, но при этом количество А всегда равно количеству Т, а количество Г — количеству Ц. В действительности нуклеотидная последовательность ДНК нерегулярная, но строго определённая. Вот так выглядит фрагмент последовательности ДНК кишечной палочки:
... ЦГААЦТАГТТААЦТАГТАЦГААГ... ...ГЦТТГАТЦААТТГАТЦАТГЦТТЦ...
Важная особенность двойной спирали ДНК состоит в том, что она сохраняет свою структуру независимо от последовательности нуклеотидов. Последовательность нуклеотидов не имеет значения для формирования структуры ДНК, поскольку она несёт генетическую информацию. В этом заключается основное отличие принципа построения нуклеотидной цепи от принципа построения белковой цепи. У белков общая структура зависит от последовательности аминокислот, и именно общей структурой обусловлена биологическая функция белка. Многообразие структур белков приводит к тому, что в клетке они выполняют самые разные функции. Набор белков, которые присутствуют в данном организме, обеспечивает его индивидуальность. Другими словами, генетическая информация, определяющая неповторимость любого организма, есть информация о после-

довательности аминокислот в каждом из его белков. А содержится она в молекуле ДНК. Итак, последовательность нуклеотидов в ДНК соответствует последовательности аминокислот в белке. Это взаимное соответствие называется *генетическим колом.* Самый простой вариант, когда каждый нуклеотид соответствует определённой аминокислоте, невозможен, поскольку нуклеотидов всего 4, а основных аминокислот — 20. Если для кодирования одной аминокислоты используются 2 нуклеотида, то возможно 16 сочетаний ($4^2=16$), что также недостаточно. Значит, нужны как минимум 3 нуклеотидных остатка. Это даёт уже 64 различные комбинации ($4^3=64$). И действительно, эксперименты показали, что каждую аминокислоту кодирует группа из 3 нуклеотидов — так называемый *колон.*

После того как «трёхбуквенная» природа генетического кода стала очевидной, возникло много новых вопросов. Используются ли все 64 сочетания для кодирования аминокислот или некоторые из них служат для других целей? Универсален ли генетический код, или каждый организм создаёт свой собственный? Ответить на эти вопросы удалось после экспериментов, которые провели американские биохимики Маршалл Уоррен Ниренберг (родился в 1927 г.) и Хар Гобинд Корана (родился в 1922 г.). За решающий вклад в расшифровку генетического кода в 1968 г. они были удостоены Нобелевской премии.

Как выяснилось, генетический код обладает интересными особенностями. Во-первых, отсутствуют сигналы, указывающие на конец одного кодона и начало другого, то есть последовательность нуклеотидов считывается непрерывно, начиная с определённой точки. Если вдруг один нуклеотид окажется случайно пропущен, произойдёт сдвиг, и следующая за ним последовательность будет прочитана неправильно:

Правильное считывание
АБВ/ГДЕ/ЖЗИ/КЛМ/НОП...
АК1 АК2 АК3 АК4 АК5

Неправильное считывание (пропуск Ж)
АБВ/ГДЕ/ЗИК/ЛМН/ПОР...
АК1 АК2 АК3 АК4 АК5

(Заглавными буквами здесь обозначена произвольная нуклеотидная последовательность участка гена, каждые три буквы соответствуют одному кодону. Внизу приведена последовательность аминокислот (АК) белка — продукта этого гена.)

Во-вторых, 3 из 64 колонов не кодируют ни одну из известных аминокислот. Это особые кодоны, сигнализирующие об окончании синтеза белковой цепи. Они называются *стоп-сигналами.* Кроме того, один из кодонов сигнализирует о начале синтеза белковой цепи и одновременно обозначает аминокислоту метионин. Поэтому молекулы всех белков начинают строиться с остатка метионина, который после завершения синтеза вырезается.

Третье важное свойство генетического кода состоит в том, что кодоны обозначают одинаковые аминокислоты у всех организмов: вирусов, бактерий, растений и животных. Это означает, что генетический код универсален.

Генетический код обладает и такой любопытной особенностью: одной аминокислоте может соответствовать более чем один кодон. Это свойство называют *вы'рожденностью* генетического кода. Кодоны, определяющие одну и ту же аминокислоту, можно сравнить с синонимами в языке. В большинстве случаев «синонимы» отличаются только последним основанием кодона.

2-е основание в кодоне

1-е основание в кодоне	Т	Ц	А	Г	3-е основание в кодоне
Т	Фен Фен Лей Лей	Сер Сер Сер Сер	Тир Тир Стоп Стоп	Цис Цис Стоп Три	Т Ц А Г
Ц	Лей Лей Лей Лей	Про Про Про Про	Гис Гис Глн Глн	Арг Арг Арг Арг	Т Ц А Г
А	Иле Иле Иле Мет	Тре Тре Тре Тре	Асн Асн Лиз Лиз	Сер Сер Арг Арг	Т Ц А Г
Г	Вал Вал Вал Вал	Ала Ала Ала Ала	Асп Асп Глу Глу	Гли Гли Гли Гли	Т Ц А Г

Генетический код.

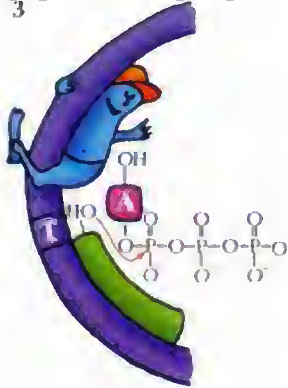
543



1. Условным знаком к раскручиванию двойной спирали ДНК является определённая последовательность нуклеотидов. В этом участке ДНК в работу включается коллектив согласованно работающих белков: одни расплетают двойную спираль, а другие препятствуют обратному соединению одноцепочечных участков расплетённой ДНК. Эти одноцепочечные участки — трафареты для синтеза новой ДНК. После раскручивания двойной спирали две получившиеся трафаретные цепочки ожидает разная судьба. Более простой путь у той цепи, что высвобождается из двойной спирали в направлении от 3'-конца к 5'-концу. Неподалёку от места начала раскручивания на этой цепи специальный фермент синтезирует так называемую РНК-затравку, которая представляет собой небольшую последовательность нуклеотидов РНК, закрученную в двойную спираль с цепочкой ДНК. Разумеется, все нуклеотиды затравки спарены с соответствующими нуклеотидами трафаретной цепи ДНК.



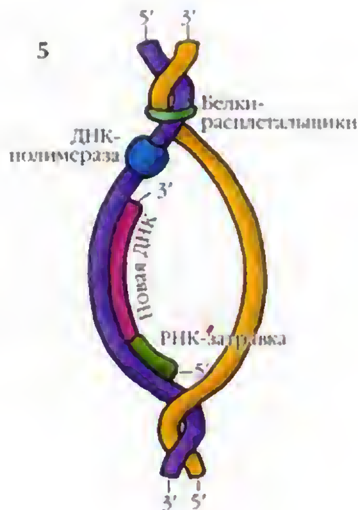
2. Тут в дело вступает главный герой удвоения ДНК — фермент ДНК-полимераза. Молекула фермента прикрепляется к одноцепочечному участку ДНК.



3. Этот фермент может присоединять свободные нуклеотиды ДНК к нуклеотидной затравке. ДНК-полимераза катализирует образование химической связи между нуклеотидами только в том случае, если основание свободного нуклеотида соединяется с соответствующим основанием цепи-трафарета. Например, если в трафаретной ДНК после участка, спаренного с затравкой, находится нуклеотид с основанием Т, к затравке фермент присоединит нуклеотид с основанием А.



4. У РНК-затравки на 3'-конце расположена гидроксильная группа (-ОН). У свободных нуклеотидов есть три фосфатные группы и одна гидроксильная. ДНК-полимераза катализирует реакцию между гидроксильной группой затравки и фосфатными группами свободного нуклеотида. Получается, что нуклеотиды присоединяются к затравке в направлении от 5'-конца к 3'-концу.



5. Присоединяя один нуклеотид к другому, ДНК-полимераза движется вдоль цепи-трафарета. Это движение идёт в направлении от 3'-конца к 5'-концу трафаретной ДНК (ведь затравка и трафарет направлены в разные стороны — это правило двойной спирали). Как раз в этом направлении и расплетается двойная спираль из двух трафаретных цепей. Так что ДНК-полимеразе расчищают путь белки-расплетальщики.



6. «Умный» фермент ещё раз проверяет правильность спаривания оснований после присоединения очередного нуклеотида. Если всё-таки произойдёт ошибка, она может быть исправлена раньше, чем будет присоединён следующий нуклеотид. Обнаружив свою ошибку, ДНК-полимераза «пятится» назад, отщепляет неверный нуклеотид, на его место присоединяет верный, а затем продолжает своё обычное движение по ДНК.



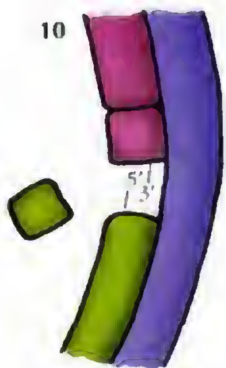
7. Тем временем со второй трафаретной цепью ДНК происходят ещё более интересные события. Этой цепи изначально не повезло. Ведь она высвобождается из двойной спирали в направлении от 5'-конца к 3'-концу. А синтез новой ДНК на этом трафарете может идти только в противоположном направлении! Но природа нашла выход и из такой сложной ситуации...



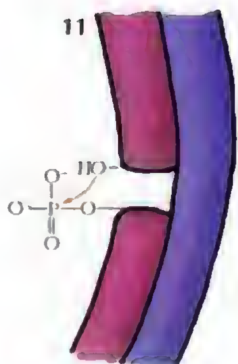
8. Как только будет расплетён достаточно большой участок двойной спирали, на второй трафаретной ДНК появляется сразу несколько РНК-затравок.



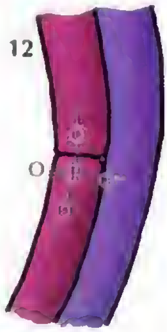
9. Каждая затравка удлиняется ДНК-полимеразой в противоположном расплетанию направлении. Ведь только так может работать ДНК-полимераза: удлинять затравку от 5'-конца к 3'-концу, то есть двигаться по ДНК-трафарету от 3'-конца к 5'-концу. На второй трафаретной ДНК образуется множество небольших фрагментов новой ДНК. Их называют фрагментами Оказаки в честь открывшего эти фрагменты учёного. Они состоят из 1000—2000 нуклеотидов у низших организмов и 100-200 нуклеотидов у высших организмов.



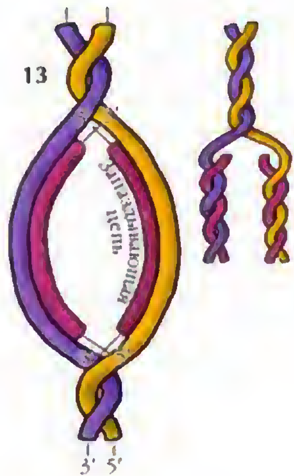
10. Здесь на сцену выходит особая разновидность ДНК-полимеразы. Этот фермент, помимо синтеза ДНК и контроля над его правильностью, «умеет» делать ещё одну важную вещь. фрагменты Оказаки «упираются» своими 3'-концами в 5'-концы РНК-затравок других фрагментов Оказаки. Фермент разрушает затравки с 5'-конца. При этом он одновременно достраивает с 3'-конца «упиравшиеся» в эти затравки фрагменты Оказаки. Достройка производится нуклеотидами ДНК так, как это делает любая ДНК-полимераза.



11. Теперь 3'-конец слегка удлинившегося фрагмента Оказаки «упирается» уже в 5'-конец другого фрагмента, лишённого затравки.



12. Специальный фермент-«клей», называемый ДНК-лигазой (подробно про этот замечательный фермент можно прочитать в дополнительном очерке «Сотворение... человека?») проводит реакцию между гидроксильной группой на 3'-конце одного фрагмента и фосфатной группой на 5'-конце другого фрагмента.



13. В результате фрагменты оказываются «склеенными» между собой. На второй трафаретной цепи образовалась полноценная новая ДНК, как и на первом трафарете. Эту новую цепь называют запаздывающей цепью. Теперь вместо одной двойной спирали получились две точно таких же. Удвоение ДНК произошло!

осуществляется этот процесс, ведь молекула ДНК не должна запутываться, а это непросто при её размерах. Получившиеся одноцепочечные участки используются как матрицы для синтеза новой ДНК. Сами по себе отдельные нуклеотиды не способны объединиться в длинную цепь ДНК, тем более в строго заданной последовательности. Следовательно, клетка располагает особой системой, которая может построить такую цепь. Для учёных было очевидно, что в постройке молекулы ДНК из «бусинок»-нуклеотидов должны участвовать ферменты. Это белки, которые в миллионы раз ускоряют (катализируют) одну определённую химическую реакцию или группу реакций (см. статью «Ферменты — на все руки мастера»). И в 1955 г. американский биохимик Артур Корнберг (родился в 1918 г.) и его коллеги начали поиск фермента, отвечающего в клетке за постройку цепи ДНК.

Через год напряжённой работы им удалось выделить из клеток кишечной палочки новый фермент — ДНК-полимеразу (этот фермент строит полимерную молекулу ДНК — отсюда и его название). Молекула фермента прикрепляется к одноцепочечному участку ДНК и перемещается вдоль него, присоединяя нуклеотиды к 3'-концу растущей цепи. ДНК-полимераза катализирует образование химической связи между нуклеотидами только в том случае, если основание очередного нуклеотида комплементарно соответствующему основанию матричной цепи.

Каково же было удивление учёных, когда помимо свойства присоединять нуклеотиды они обнаружили у ДНК-полимеразы и прямо противоположную способность — отщеплять последний присоединённый нуклеотид. Является ли она нежелательным побочным эффектом или выполняет важную биологическую функцию?

САМАЯ ЗАГАДОЧНАЯ МОЛЕКУЛА

С момента открытия гена как единицы наследственности учёные полагали, что он представляет собой непрерывную нуклеотидную последовательность, в которой заложена информация об одном белке, что ДНК — это непрерывная череда генов и, наконец, что ген занимает строго определённое положение в хромосоме. И если бы кто-нибудь ещё в 80-х гг. XX столетия сказал, что всё это не так, его, наверное, сочли бы сумасшедшим. Однако постепенно накапливались факты, которые не поддавались объяснению исходя из общепринятых представлений. Ведь основные закономерности строения и функционирования генов были установлены при исследовании бактерий. А вот в эукариотической ДНК гены оказались организованы значительно сложнее.

Прежде всего, как показывает простой подсчёт, в клетках высших организмов находится избыток ДНК по сравнению с количеством, необходимым для кодирования белков. Если принять, что белок в среднем содержит около

300 аминокислот, то для его кодирования понадобится около 1000 нуклеотидов. Таков средний размер гена. Поскольку ДНК в клетках млекопитающих содержит несколько миллиардов нуклеотидов, это должно соответствовать сотням миллионов генов. Но в клетке млекопитающих гораздо меньше белков. Какова же функция избыточной ДНК? При сравнении нуклеотидной последовательности генов, кодирующих белки, и аминокислотной последовательности самих белков выяснилось: наряду с кодирующей белок нуклеотидной последовательностью ген содержит также совершенно бессмысленную нуклеотидную последовательность, не несущую никакой информации о построении белка. Почти во всех генах млекопитающих и птиц встречаются такие некодирующие последовательности, которые в нескольких местах прерывают кодирующую последовательность нуклеотидов. Биохимики называют это явление *прерывистостью гена*. Кодирующие белок участки ДНК именуются *экзонами* (от *греч.* «экзо» — «снаружи»), а некодирующие — *нитронами* (от *лат.* intro — «внутри»). Количество и протяжённость

интронов внутри гена могут быть различны. Например, ген одного из яичных белков — овальбумина содержит 8 интронов, а ген белка соединительной ткани — коллагена 50 интронов, длина которых варьируется от нескольких сотен до нескольких тысяч нуклеотидов. Но самое удивительное в том, что интроны могут занимать до 95% от общей протяжённости гена.

Итак, представление о гене как о непрерывной последовательности колонов было пересмотрено. Ген — это группа коротких экзонов, разбросанных по большому участку генома. Почему же практически все гены высших организмов содержат интроны? Один из возможных ответов состоит в том, что ныне «бездействующие» участки генов когда-то производили белки, необходимые для выживания организма в природных условиях того времени. Есть и такая гипотеза: поскольку интроны занимают около 90 % ДНК, они существенно снижают вероятность мутации в жизненно важных участках генов.

Другое ошибочное мнение было развеяно, когда выяснилось, что большая часть ДНК млекопитающих (около

Как было установлено, способность ДНК-полимеразы отщеплять нуклеотиды от конца цепи позволяет ей корректировать свои ошибки. Фермент дважды проверяет правильность спаривания оснований — до и после присоединения очередного нуклеотида. В результате такого манёвра точность воспроизведения повышается как минимум в 10 тыс. раз и составляет всего одну ошибку на миллиард нуклеотидов.

Несмотря на сложный механизм, репликация протекает весьма быстро. Например, ДНК-полимераза кишечной палочки присоединяет за минуту до 50 тыс. нуклеотидов. Однако, учитывая размеры ДНК, даже этой скорости может быть недостаточно. У высших организмов количество ДНК почти в тысячу раз больше, чем у бактерий. Вот почему для ускорения репликации используется такой

приём, как одновременное её начало во многих точках хромосомы. У плодовой мухи репликация начинается сразу в 6 тыс. точек, это соответствует присоединению около 18 млн. нуклеотидов в минуту. У млекопитающих число точек начала репликации составляет 20—30 тыс. При этом у высших организмов (здесь имеются в виду не только млекопитающие, но и муха) процесс может осуществляться сразу в двух направлениях. Но даже при таких условиях для полного удвоения всей генетической информации млекопитающих требуется шесть — восемь часов.

МУТАЦИИ: ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ ПОД УГРОЗОЙ

Поскольку ДНК несёт генетическую информацию, её нуклеотидная последовательность должна сохраняться

30%) состоит из многократно повторяющихся последовательностей, которые, в отличие от интронов, не входят в состав генов. Так, 11 % всей ДНК крысы занимает только одна последовательность 5'-ГГАЦАЦАГЦГ-3'. Она ничего не кодирует и встречается в геноме крысы несколько миллионов раз! Происхождение и функции этого нуклеотидного материала не вполне ясны.

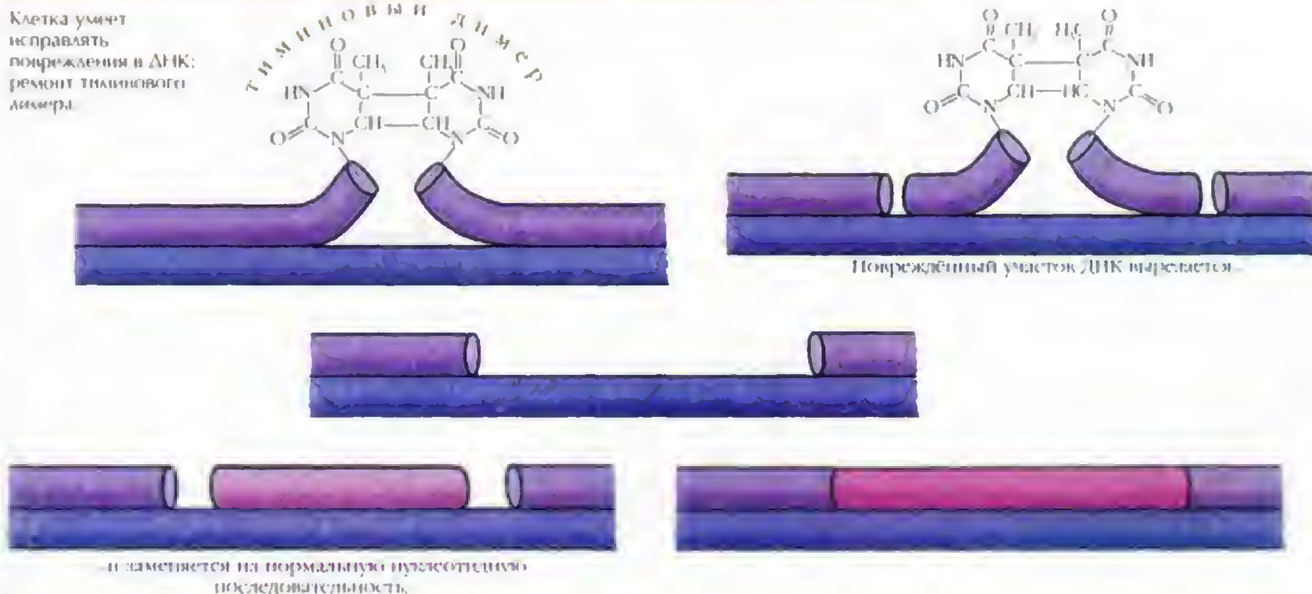
Помимо многократно повторяющихся некодирующих последовательностей, геном содержит большое количество копий некоторых генов. Например, в клетках эукариотических эмбрионов находится около 1000 копий генов, кодирующих белки в составе ядра, на которые намотана ДНК. Этому найдено удовлетворительное объяснение: на ранних стадиях развития, когда клетки быстро делятся, необходимо большое количество «упаковочного» белка. Другим примером «широко тиражируемых» генов являются гены, кодирующие белки перьев у цыплят.

В то же время большинство эукариотических генов, кодирующих специфические белки, имеют всего одну или небольшое число копий на клетку. У шелковичного червя, например, ген, кодирующий белок фиброин (он составляет основную массу натурального шёлка), встречается только один раз на всю хромосому. Этого достаточно, чтобы в каждой клетке за четыре дня образовывалось 10 млрд. молекул фиброина.

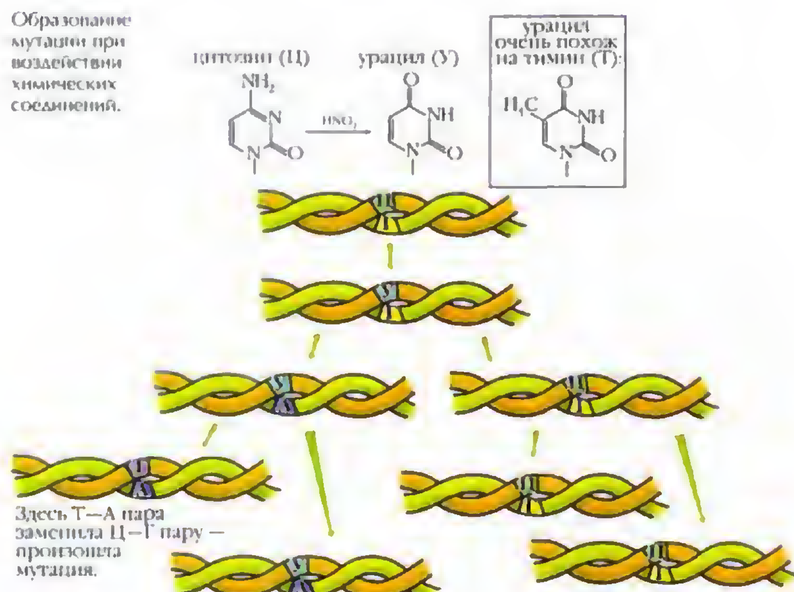
Но самый большой сюрприз ожидал учёных, когда обнаружилось, что отдельные гены или группы генов прокариотических и эукариотических хромосом часто покидают свою исходную позицию и перемешаются в какое-нибудь другое место генома. Эти перемещающиеся фрагменты называют *мобильными элементами генома* (от *лат.* mobilis — «подвижный»). Способность мобильных элементов встраиваться в различные участки ДНК обусловлена короткими нуклеотидными последовательностями на обоих концах элемента. Специальные ферменты узнают эти последовательности и вырезают мобильный элемент, а затем встраивают в новое место. Таким путём ген или набор генов перемешается с места на место в пределах одной хромосомы. Учёные полагают, что разнообразие видов на Земле обязано, в том числе, и перемещению элементов генома.

СОДЕРЖАНИЕ ИНТРОНОВ В НЕКОТОРЫХ БЕЛКАХ

Белок	Общая длина гена (число нуклеотидных пар)	Количество интронов	Общая длина интронов (число нуклеотидных пар)	Содержание интронов в гене, %
Овальбумин курицы	7 500	8	5 641	75,2
Кональбумин курицы	10 000	17	7 500	75,0
Дигидрофолят-редуктаза мыши	31 000	6	29 000	93,5
α-Коллаген цыплёнка	40 000	50	35 000	87,5



Клетка умеет исправлять повреждения в ДНК: ремонт тиминового димера.



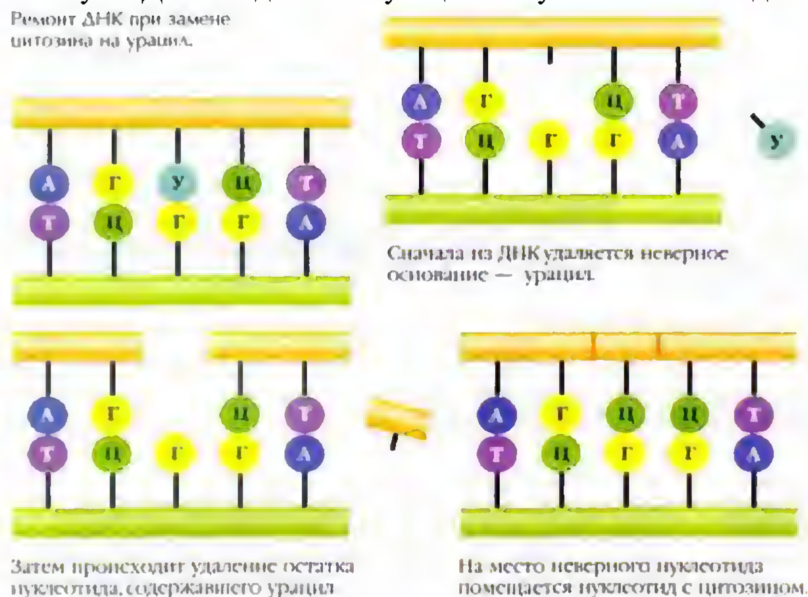
Образование мутации при воздействии химических соединений.

неизменной в течение жизненного цикла клетки и точно воспроизводиться в ходе репликации. Однако довольно часто под воздействием различных факторов (например, химических веществ или излучения) в молекуле ДНК возникают повреждения. Бывает, что основания изменяются и теряются, межнуклеотидные связи — разрываются, а некоторые основания сшиваются друг с другом. Это

изменение может влиять на следующие поколения клеток. Наследуемое изменение нуклеотидной последовательности ДНК называется *мутацией (от лат.* mutatio — «изменение», «перемена»).

Изменение в молекуле ДНК одного-единственного основания может обернуться заменой аминокислоты на другую в белке, который кодируется этим фрагментом цепи — геном. Но последовательность аминокислот в белке сохраняется. Часто замена аминокислоты не сильно отражается на биологических свойствах белка. Однако в некоторых случаях такая мутация приводит к потере активности какого-нибудь важного фермента. Тогда мутация становится гибельной для организма.

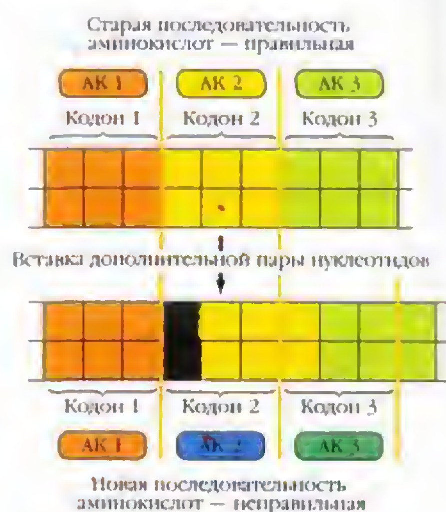
Помимо замены одной пары оснований на другую существуют и иные, более опасные типы мутаций. К ним относятся пропуски или, наоборот, вставки лишних нуклеотидов на каком-то участке молекулы ДНК Подобные мутации могут возникать под


Ремонт ДНК при замене цитозина на урацил.

Сначала из ДНК удаляется неверное основание — урацил.

Затем происходит удаление остатка нуклеотида, содержавшего урацил

На место неверного нуклеотида помещается нуклеотид с цитозином.



Вставка лишней пары нуклеотидов в молекулу ДНК.

действием химических соединений, очень похожих по структуре на нуклеотиды.

Хотя мутации происходят редко (например, вероятность того, что в течение жизни одной клетки человека возникнет мутация, составляет один шанс из ста тысяч), известно несколько заболеваний, основная причина которых — нарушение нуклеотидной последовательности ДНК Это, например, гемофилия (от *греч.* «гема» — «кровь» и «филео» — «люблю») — нарушение нормальной свёртываемости крови. Болезнь вызывает мутация в гене, кодирующем один из белков, который участвует в механизме свёртывания крови. Замена одной аминокислоты в этом белке приводит к потере его активности. Из-за особенностей наследования гемофилия проявляется только у мужчин.

Несмотря на постоянные повреждения в структуре ДНК, тождественность организмов в пределах одного вида поддерживается из поколения в поколение с исключительно высокой точностью.

Благодаря стараниям биохимиков мы знаем, что материальное воплощение огромной и сложной наследственной информации любого живого организма — это молекула ДНК, чудесное изобретение природы.

ЭКСПРЕССИЯ ГЕНОВ
ТВОРЧЕСКИЙ ЗАМЫСЕЛ ПРИРОДЫ
И ЕГО ВОПЛОЩЕНИЕ

Любое художественное произведение, будь то книга или картина, изначально появляется на свет в виде творческого замысла автора. Тайна, известная до поры до времени только ему, раскрывается, когда автор переносит свои идеи на холст или бумагу, а может быть, и на экран компьютера. Творчество есть не что иное, как воплощение творцом своего замысла.

Природа тоже творит, создавая собственные произведения искусства. Это вирусы и бактерии, растения и животные, это, наконец, человек. Замысел своих творений, или, говоря научным языком, наследственную информацию о живых организмах, природа хранит с помощью ДНК, в которой в виде последовательности нуклеотидов зашифрована информация о белках (см. статью «Хранитель наследственной информации. ДНК»).

В искусстве принято говорить, что художник выражает свой замысел. На латинском языке слово «выражение» звучит как expressio. В начале XX в. в литературе и искусстве было даже такое направление — экспрессионизм. Остроумные учёные назвали словом «экспрессия» выражение генетического замысла, воплощение его в готовые белки. Это одна из самых



СОТВОРЕНИЕ... ЧЕЛОВЕКА?

Рождение генной инженерии состоялось в начале 70-х гг. XX в., когда учёные обнаружили, что фрагменты ДНК, принадлежащие двум различным вилам организмов, можно соединить в пробирке (in vitro) и получить в результате новую молекулу ДНК.

Научившись делать это, люди обрели возможность управлять генами, «перетасовывать» их, комбинировать по своему вкусу. Искусственно полученные молекулы ДНК стали называть *рекомбинантными* (приставка «ре-» в данном случае переводится с латыни как «вновь», т. е. рекомбинантная молекула — это новая комбинация из исходных молекул).

Чтобы получить рекомбинантную ДНК, необходимо «вырезать» нужные фрагменты из исходных ДНК, а затем «склеить» их между собой. Для этого требуются очень точные и эффективные молекулярные инструменты. Оказалось, что они уже есть в живой клетке. Это ферменты — универсальное изобретение природы, взятое на вооружение генной инженерией.

Для «разрезания» молекулы ДНК, очевидно, нужны ферменты-«ножницы». В ходе исследований, проводимых над бактериями, учёные обнаружили ферменты, которые гидролизуют связи между

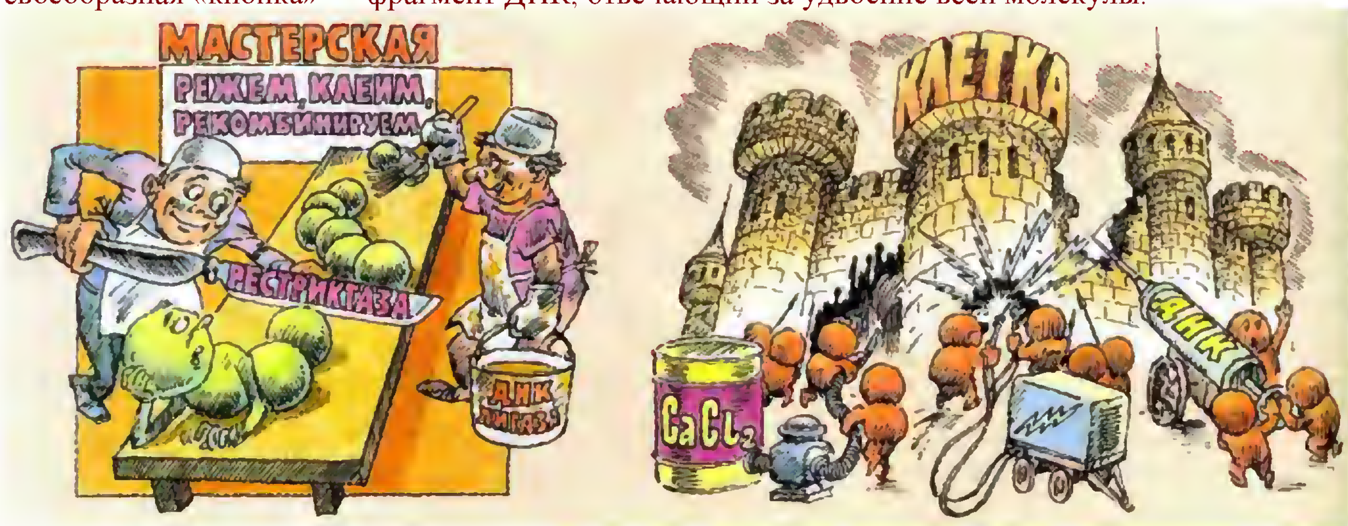
нуклеотидами. Это и есть так необходимые генной инженерии ферменты-«ножницы». У бактерий они выполняют функции генных «пограничников» — защищают клетку от чужеродной ДНК. За свою биологическую роль ферменты-«ножницы» получили название *рестриктазы* (от *лат.* restrictio — «ограничение»).

Каждая рестриктаза способна «узнавать» только собственный участок в молекуле ДНК — строго заданную последовательность нуклеотидов. Как правило, эта последовательность состоит из четырёх — восьми нуклеотидов. «Ножницы» просто разрезают обе цепочки двойной спирали ДНК в районе участка узнавания. В результате исходная молекула распадается на две половинки.

Обнаружено очень большое количество участков узнавания. Поэтому почти всегда найдутся два таких участка, между которыми в полимерной молекуле ДНК расположен нужный учёным фрагмент. Взяв соответствующие ферменты-«ножницы», этот фрагмент можно «вырезать» из исходной ДНК. Если затем «склеить» разные фрагменты, получится новая искусственная (рекомбинантная) ДНК. На молекулярном уровне «склеивание» означает образование межнуклеотидных связей между фрагментами. Для этого требуется особый фермент — фермент-«клей». В 1967 г. учёные нескольких лабораторий одновременно обнаружили такой фермент. Он получил название *ДНК-лигаза* (от *лат.* ligare — «связывать»). Примерно в то же время впервые удалось выделить рестриктазы. После этих открытий в руках учёных оказался полный набор инструментов для создания искусственной ДНК — и «ножницы» (рестриктазы), и «клей» (ДНК-лигаза).

Рекомбинантную ДНК «собирают» с помощью набора молекулярных «ножниц» и «клея», соединяя между собой самые разнообразные ДНК-фрагменты. А они могут принадлежать организмам, сколь угодно далеко отстоящим друг от друга на эволюционной лестнице.

Главная задача генной инженерии — придать клетке новые генетические свойства. Для этого нужно, во-первых, ввести в клетку ДНК, содержащую чужеродные гены, а во-вторых, обеспечить их передачу потомству такой клетки (её называют клеткой-хозяином). В природе наследственная информация передаётся благодаря удвоению молекул ДНК. Механизм удвоения невероятно сложен, в нём участвует очень большое количество белков. Чужая ДНК сможет размножаться с помощью механизма удвоения клетки-хозяина, если такие белки примут её за свою. Для этого ей требуется своеобразная «кнопка» — фрагмент ДНК, отвечающий за удвоение всей молекулы.





Состав фрагмента-«кнопки» зависит лишь от природы клетки-хозяина. Иными словами, процесс размножения любого чужеродного гена можно привести в действие, «нажав» на «кнопку», и только клетка-хозяин знает, как правильно это сделать.

В каждой молекуле ДНК клетки-хозяина есть такая «кнопка». Основной наследственный материал у всех организмов хранится в длинных молекулах ДНК, составляющих хромосомы. Можно было бы использовать именно их как молекулы с «кнопкой». Но оказалось гораздо удобнее, чтобы «кнопка» была расположена в молекуле ДНК небольшого размера, замкнутой в кольцо и имеющей по одному участку узнавания для различных ферментов-«ножниц». Такую молекулу можно разрезать какими-нибудь «ножницами», а затем при участии фермента-«клея» вставить в неё чужеродный ген. В итоге получится кольцевая рекомбинантная ДНК, способная размножаться в клетке-хозяине. Это значит, что клетка приобретёт новые генетические свойства.

Такие молекулы стали ещё одним подарком природы для генных инженеров. Как и молекулярные «ножницы» с «клеем», их не требовалось специально изобретать. У бактерий были обнаружены молекулы ДНК, не входящие в состав хромосом. Они замкнуты в кольцо и относительно невелики по размерам — от двух до нескольких сотен тысяч пар нуклеотидов (для сравнения: размер хромосомы кишечной палочки *Escherichia coli* составляет несколько миллионов пар нуклеотидов).

Для генной инженерии самое важное свойство этих молекул — наличие «кнопки». Благодаря ей они способны самостоятельно размножаться в клетках тех организмов, из которых были выделены. Называются такие молекулы ДНК *плазмидами.* Если в плазмиду вставить чужеродный ген, то он будет размножаться вместе с ней в клетке-хозяине.

Молекулы ДНК с «кнопкой», которые учёные стали использовать для генно-инженерных исследований, были названы *векторами (лат.* vector — «несущий»). Помимо плазмид в природе найден другой источник векторов — ДНК вирусов. Вирусная ДНК может самостоятельно размножаться в клетках тех организмов, которые обычно заражает данный вирус. Вот почему это неплохая основа для получения векторов.

Рекомбинантная ДНК не может просто так проникнуть в клетку, потому что та окружена непроницаемой для ДНК оболочкой. Однако если оболочку слегка «повредить», клетка приобретёт способность поглощать ДНК из окружающей среды, причём после этого останется жизнеспособной и передаст приобретённые ею новые гены своему потомству. Генные инженеры изобрели
самые разные способы такого лёгкого воздействия на клетки, не оставив в стороне ни химию, ни физику, ни биологию. Например, у одного из главных объектов генной инженерии — бактерий *Escherichia coli* — проще всего обработать клетки раствором хлорида кальция.

-Развитие любых наследственных признаков возможно только тогда, когда в клетке начнётся синтез белков, зашифрованных соответствующими генами, т. е. экспрессия. Учёные научились создавать векторы, которые обеспечивают экспрессию практически любых генов. Такие векторы называют *экспрессирующими.*

Первым и, наверное, до сих пор главным объектом исследований в области генной инженерии являются бактерии *Escherichia coli*. Однако генная инженерия не остановилась на бактериях. Учёные научились придавать новые генетические свойства животным и растениям. Их стали называть *трансгенными* организмами. А знаменитый американский физик Стивен Хокинг уже предрекает в III тысячелетии бурное развитие генной инженерии человека: «Конечно, многие скажут, что генную инженерию человека нужно запретить. Но я сомневаюсь, будут ли они в состоянии воспрепятствовать этому». Итак, хорошо это или плохо, но мы стоим на пороге новой эры в истории человечества.

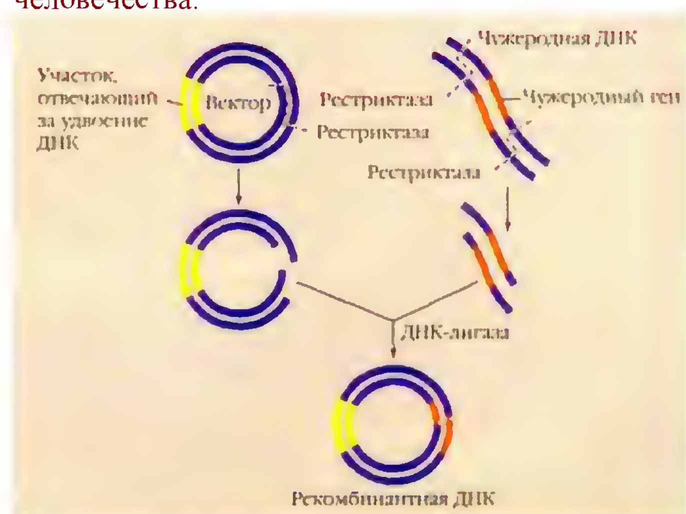


Схема получения рекомбинантной ДНК.



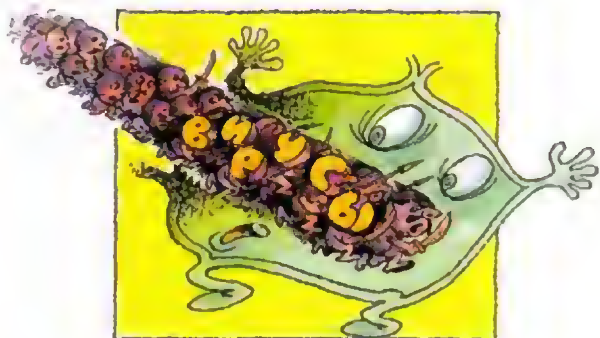
прекрасных и великих из раскрытых человеком тайн природы.

Для того чтобы выразить свой замысел и превратить его в картину, художнику нужен холст, кисти и краски. Иными словами, нужны посредники между замыслом художника и его творением. В природе роль посредника между ДНК и белком выполняет ещё одна замечательная молекула.

ПОИСК ПОСРЕДНИКА

Австрийский философ Филипп Франк как-то заметил: «Наука похожа на детективный рассказ». Пожалуй, в работе сыщика и учёного действительно много общего. В 1961 г. французские учёные Франсуа Жакоб (родился в 1920 г.) и Жак Моно (1910—1976) предположили, что между ДНК и белком существует посредник. Ведь в клетках высших организмов почти вся ДНК находится в ядре, а образование (синтез) новых белков происходит в цитоплазме. То есть гены, кодирующие белки, и место синтеза этих белков разделены в пространстве! Значит, некий посредник должен доставлять информацию, зашифрованную в генах, к месту синтеза белков. С другой стороны, раньше уже было известно, что как раз в таких местах в клетке присутствует ещё одна полимерная молекула - - РНК (рибонуклеиновая кислота). Более того, именно эта молекула входит в состав маленьких частиц, на которых происходит синтез белка. Ответ напрашивался сам собой: РНК и есть искомый посредник.

Подтверждением гипотезы о посреднической роли РНК мог послужить только эксперимент. Здесь на помощь учёным пришли вирусы, которые представляют собой молекулу ДНК, упакованную в защитную оболочку из белков. Такая оболочка позволяет вирусу проделывать бреши в стенках живых клеток, например клеток бактерий, и впрыскивать туда свою ДНК, т. е. свои гены. Да-да, как это ни странно, но вирус может заражать бактерию! Попав в клетку, вирусная ДНК ведёт себя там совершенно «неприлично»: останавливает синтез



клеточных белков и заставляет клетку производить белки, закодированные генами вируса. Данное свойство вирусов и использовали учёные. Они заразили клетки бактерий кишечной палочки вирусом по имени Т2. И спустя некоторое время в клетках обнаружились такие молекулы РНК, которых до этого не было.

ДНК и РНК — почти молекулярные близнецы. И та и другая состоят из нуклеотидов. Вместо основания тимин РНК содержит урацил, отличающийся от тимина всего на одну метальную группу (—CH_3). Поэтому последовательности нуклеотидов ДНК и РНК можно сравнивать между собой. Оказалось, что после заражения бактерий вирусом Т2 последовательность нуклеотидов РНК, образовавшейся в бактериях, соответствовала последовательности нуклеотидов вирусной ДНК Например, если вирусная ДНК содержала последовательность ...ААЦГГГТ..., то появившаяся РНК — ...ААЦГГГУ... А раз последовательности совпадают, значит, РНК тоже несёт всю информацию о белках. Наконец, РНК, в отличие от ДНК, находилась в клетке там, где синтезировались новые белки. Больше сомнений быть не могло: РНК играет роль посредника между ДНК и белком!

ПЕРЕПИСЫВАНИЕ НАСЛЕДСТВЕННОЙ ИНФОРМАЦИИ

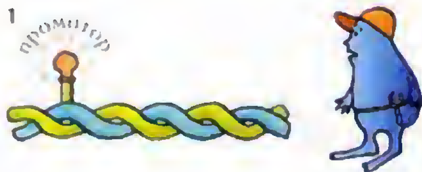
Чтобы в клетке началось производство новых белков, необходимо все сведения, хранящиеся ДНК, переписать в



553

ТРАНСКРИПЦИЯ

1

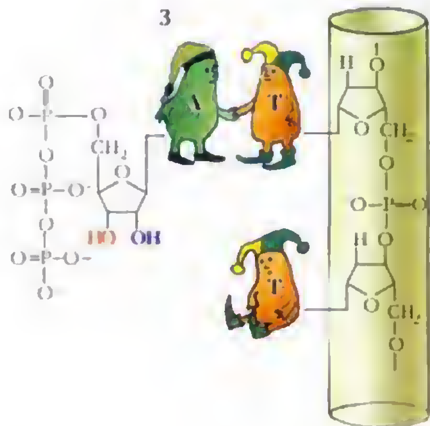


1. РНК-полимераза начнёт работать только в том случае, если ДНК подаст ей особый старт-сигнал, который представляет собой специальную последовательность нуклеотидов в ДНК. Она называется промотором (от англ. promote — «способствовать»). ДНК, содержащая промотор, как бы говорит РНК-полимеразе: «Начиная с этого места, я храню очень важную информацию. Я полагаю, что тебе стоит переписать эту информацию в виде последовательности нуклеотидов РНК».

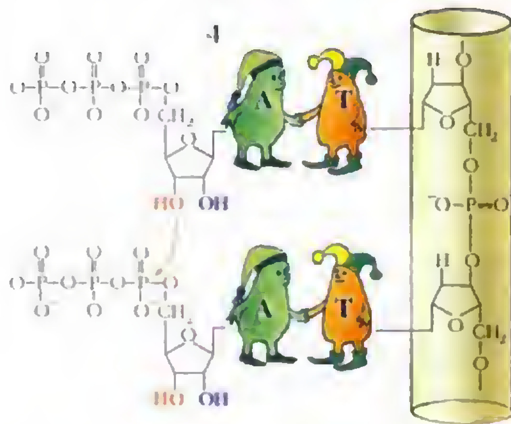
2



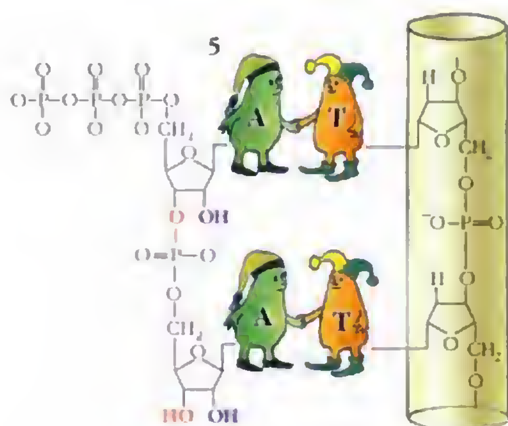
2, Получив сигнал, фермент расплетает двойную спираль ДНК в том месте, где должно начаться производство РНК. В дальнейшем РНК-полимеразе потребуется только одна из двух получившихся цепочек ДНК. Её она будет использовать как трафарет.



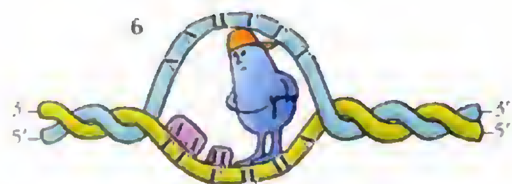
3. Если синтез РНК начинается с последовательности 3'-ТТГЦЦА-5' в трафаретной цепи ДНК, РНК-полимераза «вылавливает» в окружающей среде свободный нуклеотид с основанием А, который спаривается с нуклеотидом Т из ДНК-трафарета, образуя водородную связь. Свободный нуклеотид теряет часть своей свободы: он оказывается прилепленным к трафаретной цепочке ДНК.



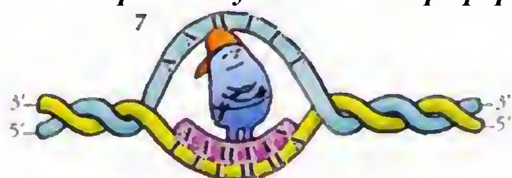
4. Следующий нуклеотид в ДНК — снова Т. Фермент доставляет к нему новый свободный нуклеотид А. В результате два свободных нуклеотида оказываются рядом. Любой свободный нуклеотид РНК имеет три фосфатные группы и две гидроксильные. Бедный электронами атом фосфора фосфатной группы может быть атакован кислородным атомом чужой гидроксильной группы. В то же время богатый электронами атом кислорода гидроксильной группы готов к атаке на чужие фосфатные группы. В реакции между двумя нуклеотидами РНК-полимераза выступает в качестве судьи, устанавливая правила игры. Фермент заставляет реагировать одну из двух гидроксильных групп первого нуклеотида с фосфатными группами второго. Гидроксильная группа, вступающая в реакцию, есть у нуклеотидов как ДНК, так и РНК. На рисунке она расположена левее и окрашена в красный цвет.



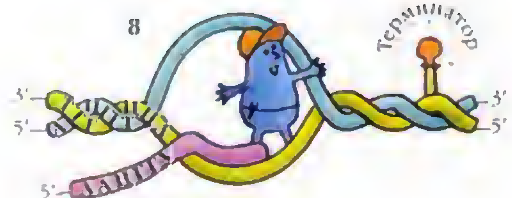
5. Происходит химическая реакция, в которой со стороны первого нуклеотида выступает гидроксильная, со стороны второго — фосфатная группа. Атом кислорода гидроксильной группы атакует атом фосфора той фосфатной группы, которая непосредственно связана с рибозой, два других фосфата отщепляются. После завершения реакции нуклеотиды оказываются связанными друг с другом. При этом оба они спарены с ДНК-трафаретом. Так появляется зародыш РНК.



6. Цепь РНК продолжает расти. Наступает очередь Ц, потому что только он спаривается с Г, а Г — третий нуклеотид в трафарете.



7. Затем РНК удлинится на два нуклеотида Г, следом добавится нуклеотид У. В результате получится такая последовательность РНК: 5'-ААЦГГУ-3'. Это то же самое, что и в одной из цепей ДНК (той, которую РНК-полимераза не использовала как трафарет). Итак, теперь какая-то часть сведений, хранившихся в ДНК, переписана в виде РНК.



8. В том месте ДНК, где в данный момент происходит синтез РНК, двойная спираль расплетена. По мере продвижения фермента вдоль ДНК двойная спираль восстанавливается. Когда вся необходимая информация переписана, деятельность РНК-полимеразы нужно остановить. ДНК подаёт ферменту стоп-сигналы. Как и промотор, это некая последовательность нуклеотидов. Встретив стоп-сигнал, РНК-полимераза получает сообщение: «Всё, что нужно, переписано. Спасибо за работу. До свидания». Стоп-сигналы учёные называют терминаторами (от англ. terminate — «завершать»).

виде РНК. Для этого природа использует одно из замечательных свойств оснований в нуклеотидах — их способность образовывать между собой водородные связи: аденин связывается с тимином или урацилом, а гуанин — с цитозином. Учёные говорят, что основания «спариваются»: каждое находит своего партнёра и образует с ним пару, скреплённую узами водородных связей. Двойная спираль ДНК обязана своим существованием спариванию оснований. А используя одну из цепей ДНК как своего рода химический трафарет (или, как говорят учёные, матрицу), можно создать точную РНК-копию второй цепи ДНК.

Синтез РНК — дело серьёзное. А для ответственных «заданий» живая клетка содержит целый штат «сотрудников»-ферментов — белков, ускоряющих химические реакции. За переписывание ДНК в РНК отвечает фермент, названный учёными РНК-полимеразой. Слово «полимераза» означает, что этот фермент занят полимеризацией, т. е. получением очень длинной молекулы РНК из отдельных кирпичиков — свободных нуклеотидов.

У РНК-полимеразы в клетке две задачи. Во-первых, она, как любой катализатор, ускоряет химическую реакцию между двумя нуклеотидами. Во-вторых, РНК-полимераза — это «арбитр», который следит за тем, чтобы реакция проходила правильно. Фермент присоединяет очередной свободный нуклеотид к растущей цепочке РНК, только убедившись, что он спаривается с соответствующим нуклеотидом трафаретной ДНК.

Спираль ДНК нельзя использовать как трафарет, поскольку в ней цепи спарены друг с другом. Поэтому РНК-полимераза расплетает двойную спираль на небольшом участке ДНК. Присоединяя один нуклеотид к другому так, как это предписывает цепь-трафарет, фермент продвигается вдоль молекулы ДНК. При этом он расплетает в ней всё новые и новые участки, а уже пройденные фрагменты опять закручиваются в двойную спираль.

РНК-полимераза должна переписать в виде РНК не всю ДНК, а лишь те её области, которые несут важную информацию. Чтобы фермент не делал лишней работы, сама ДНК помогает ему, подавая старт- и стоп-сигналы. Это особые последовательности нуклеотидов, встретив которые РНК-полимераза узнаёт, откуда необходимо начать синтез РНК и где нужно его закончить.

Справедливости ради стоит сказать, что РНК-полимераза не безупречна. Иногда она ошибается. Например, фермент бактерий кишечной палочки присоединяет к РНК неверный нуклеотид, как правило, через каждые 10 тыс. — 100 тыс. нуклеотидов. Фермент, который отвечает в этих бактериях за удвоение ДНК, ошибается в 100 тыс. раз реже. Более высокая точность связана с более высокой «ответственностью». Ошибки и в ДНК, и в РНК приводят к «неправильным», т. е. неспособным верно выполнять отведённые им в клетке функции, белкам. Но между двумя типами ошибок существует огромная разница. В результате удвоения ДНК гены передаются от поколения к поколению. Ошибки в ДНК, возникшие в ходе деления клетки, также перейдут по наследству вновь образовавшимся клеткам. Ошибки же в РНК могут навредить только той клетке, где они образовались, а не её потомству.

Процесс переписывания наследственной информации из ДНК в РНК называют *транскрипцией* (от *лат.* transcriptio — «переписывание»).

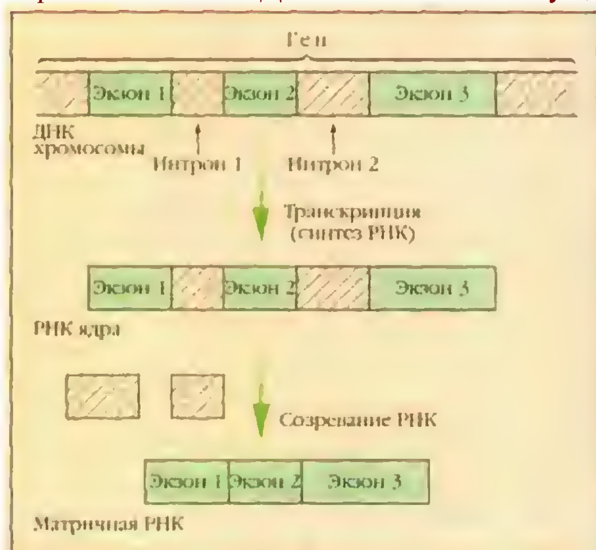
Учёные обнаружили, что в клетке существуют три типа РНК. РНК, в виде которой переписывается наследственная информация, получила название *матричной.* В книгопечатании словом «матрица» обозначают металлическую пластинку с углублённым изображением буквы или знака. Она является промежуточным звеном в изготовлении готовой книжки, а матричная РНК — промежуточное звено в синтезе белка. В отличие от ДНК, матричная РНК находится в одноцепочечной форме. Исследования показали, что, например, в клетках бактерий кишечной палочки матричная РНК составляет всего 5%, а 95% РНК выполняет другие функции.

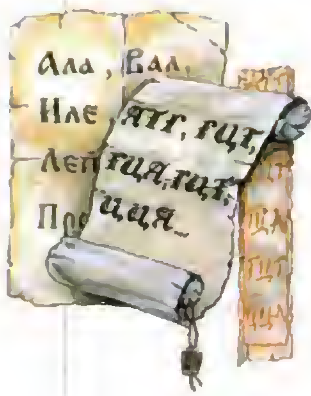
СОЗРЕВАНИЕ РНК

Во многих генах высших организмов последовательности нуклеотидов, кодирующие аминокислоты, чередуются с некодирующими. Кодирующие последовательности называются экзонами, а некодирующие — нитронами (см. дополнительный очерк «Самая загадочная молекула»). После переписывания наследственной информации из ДНК в РНК получается «сырой продукт» — молекула РНК, в которой также вперемежку расположены экзоны и интроны. Чтобы с такой РНК была считана правильная аминокислотная последовательность, из неё необходимо «вырезать» всё ненужное, т. е. интроны, а оставшиеся экзоны «склеить» друг с другом. Иными словами, РНК нуждается в дальнейшей обработке или, как говорят биохимики, созревании. Так и происходит на самом деле. В клетках высших организмов «сырая» РНК разрезается на более короткие кусочки, а потом некоторые из них склеиваются между собой.

В большинстве случаев в процессе разрезания-склеивания принимают участие целые молекулярные комплексы, состоящие из небольших молекул РНК и белков. Они играют роль ферментов, которые ускоряют и контролируют правильное протекание химических реакций, сопровождающих созревание матричной РНК. Но некоторые интроны вырезаются без всякой посторонней помощи. Учёные пришли к заключению, что в таких случаях интрон сам выступает в роли фермента, отвечающего за собственное удаление из РНК и склеивание двух обрамлявших его экзонов. Это совершенно потрясающее явление природы, поскольку ферментативную активность здесь проявляет не белок, а молекула РНК!

Помимо разрезания-склеивания молекулы РНК высших организмов претерпевают и другие химические изменения в ходе созревания. Только после такой обработки появляется «зрелая» матричная РНК, с которой может работать рибосома. По этой причине, в отличие от своих «коллег» в низших организмах, рибосомы эукариот не могут начать производство белков, пока не завершится переписывание из ДНК в РНК: они вынуждены ждать созревания матричной РНК.





МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕВОДЧИКИ

У нуклеотидов и аминокислот — два разных «языка». Учёным удалось составить «словарь», связывающий между собой эти языки. Его назвали генетическим кодом.

Клетка должна каким-то образом «переводить» наследственную информацию с одного языка на другой. Беседа человека, говорящего только на китайском языке, с человеком, изъясняющимся исключительно по-русски, может состояться только с помощью переводчика, знающего оба языка. Для перевода наследственной информации с языка нуклеотидов на язык аминокислот также требуется квалифицированный переводчик.

Эту важную и ответственную работу выполняет РНК второго типа, которую учёные назвали *транспортной.* Она составляет 15% всей клеточной РНК.

Молекула транспортной РНК совсем маленькая, она состоит примерно из 75 нуклеотидов. В транспортной РНК спарена только часть оснований, неспаренные основания образуют так называемые «петли». По своему строению эта молекула напоминает лист клевера: «стебель», где почти все основания спарены, оканчивается тремя петлями, собранными в «трилистник».

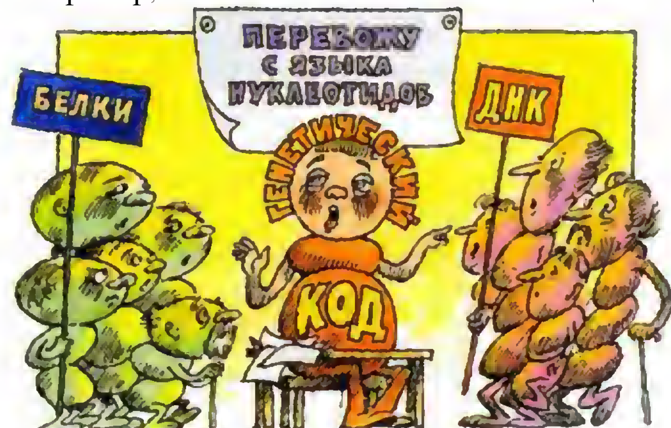
Транспортная РНК, как настоящий переводчик, понимает язык и нуклеотидов, и аминокислот. За аминокислотный язык отвечает «стебель», на конце которого расположены две

гидроксильные группы. К одной из них и присоединяется аминокислота. Чтобы это произошло, гидроксильная группа должна вступить в реакцию с какими-нибудь группами в аминокислоте.

Все 20 аминокислот устроены по одному образцу (см. статью «Азбука живой материи»). С транспортной РНК взаимодействует карбоксильная группа аминокислот. Атом кислорода, который входит в её состав, заряжен отрицательно. Это значит, что атом «богат» электронами. Как известно, две группы, содержащие атомы кислорода с повышенной электронной плотностью, неохотно вступают в химическую реакцию друг с другом без посредника. В клетке такую роль исполняет молекула АТФ, которая сначала реагирует с аминокислотой, а уже потом получившееся химическое соединение вступает в реакцию с транспортной РНК

В клетке каждая транспортная РНК закреплена за определённой аминокислотой. Например, есть транспортная РНК, отвечающая за аминокислоту фенилаланин, т. е. способная вступать в химическую реакцию только с фенилаланином. Для точного перевода с языка нуклеотидов на язык аминокислот необходимо, чтобы каждая транспортная РНК «узнала» свою аминокислоту. За это тоже отвечает особый фермент. У него довольно сложное имя — аминоацил-тРНК-синтетаза. Слово «синтетаза» означает, что фермент обеспечивает синтез, т. е. объединение двух молекул в одну. Аминоацил-тРНК — это как раз та молекула, которая получилась в результате синтеза. Она состоит из двух частей: «аминоацил» и «тРНК», т. е. остатков аминокислоты и транспортной РНК. Значит, фермент аминоацил-тРНК-синтетаза обеспечивает объединение транспортной РНК и аминокислоты в одну молекулу.

Для каждой пары «транспортная РНК — аминокислота» в клетке имеется фермент, который строго следит за тем, чтобы к транспортной РНК присоединялась соответствующая аминокислота. Например, аминокислоты валин и изолейцин отличаются всего



РНК-ВИРУСЫ

Некоторые вирусы хранят свою наследственную информацию не в ДНК, а в РНК. У них есть специальный фермент, который умеет делать ДНК-копии молекулы РНК. Такая процедура противоположна переписыванию из ДНК в РНК (транскрипции), поэтому фермент получил название «обратная транскриптаза». Вместе с РНК фермент проникает в заражённую клетку и там переделывает РНК в ДНК. Получившаяся ДНК тоже обладает всеми генетическими сведениями о вирусе, но, в отличие от РНК, может размножаться вместе с заражённой клеткой. К РНК-вирусам относится, например, вирус СПИДа.

лишь на одну метиленовую группу —CH_2. Казалось бы, ферменту очень легко их перепутать и присоединить валин к транспортной РНК, отвечающей за изолейцин. Но оказывается, валин присоединяется к такой РНК в 3 тыс. раз хуже, чем изолейцин. И это при том, что содержание валина в клетке в пять раз выше! Ферменты,

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА тРНК

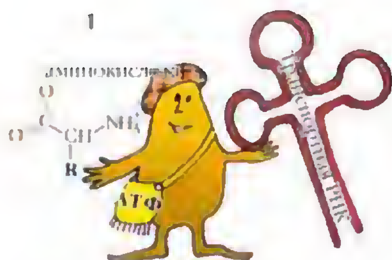
В пространстве «клеверный лист» транспортной РНК сложен в более компактную структуру. В результате молекула приобретает вид конструкции, состоящей из двух взаимно перпендикулярных частей. Она напоминает букву «Г» кириллицы или латинскую «L». Принято говорить, что у молекулы транспортной РНК L-структура. На одном её конце расположена петля, отвечающая за понимание нуклеотидного языка (петля с антикодоном). Другой конец этой структуры предназначен для связывания аминокислот.



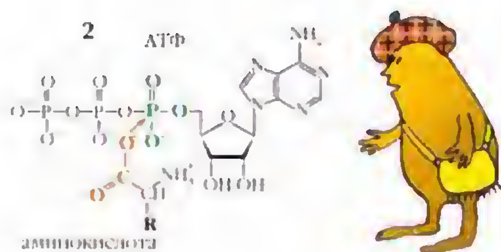
обеспечивающие объединение транспортной РНК и аминокислоты в единую молекулу, считаются одними из самых «умных».

Языком нуклеотидов в транспортной РНК «заведует» одна из петель. Как известно, каждая аминокислота кодируется тремя нуклеотидами, которые составляют кодон. Например, тройка УУЦ в матричной РНК кодирует аминокислоту фенилаланин. В одной из петель транспортной РНК,

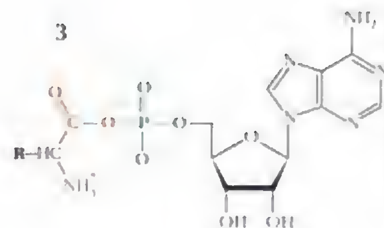
отвечающей за фенилаланин, расположена другая тройка нуклеотидов — ГАА. Эти тройки могут спариваться между собой: Г с Ц, а два А с двумя У. Тройка ГАА в транспортной РНК называется *антикодоном* (от *греч.* «анти» — «против») и представляет собой как бы отражение кодона. За счёт спаривания кодона и антикодона транспортная РНК, имеющая на «стебле» аминокислоту фенилаланин, присоединится к матричной РНК именно в том месте, которое кодирует фенилаланин. Потому-то транспортной РНК и дали такое название: она транспортирует аминокислоты к матричной РНК. При этом каждый транспорт с грузом — амино-



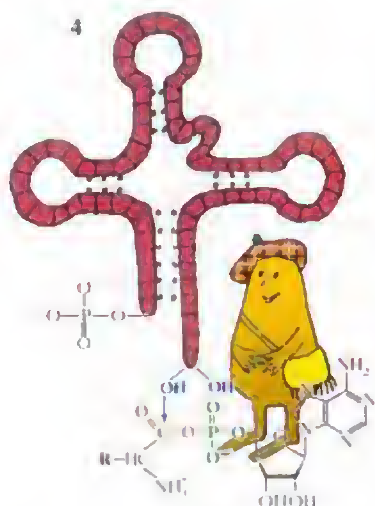
1. Фермент аминоацил-тРНК-синтетаза следит за тем, чтобы к молекулярному транспорту, за который он отвечает, присоединилась строго определённая, «своя» аминокислота. Аминоацил-тРНК-синтетаза проводит отбор среди возможных участников предстоящей химической реакции, который проходит только одна пара «транспортная РНК — аминокислота».



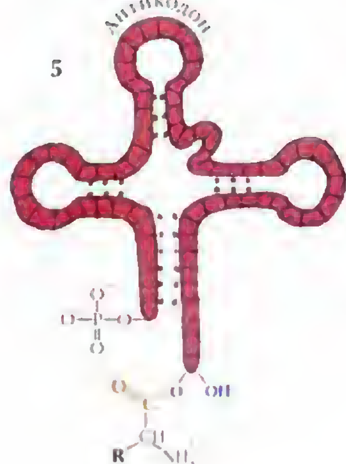
2. Сначала отобранная ферментом аминокислота присоединяется к АТФ. У карбоксильной группы аминокислоты имеется заряженный отрицательно атом кислорода, а у АТФ — три фосфатные группы с атомами фосфора, бедными электронами. Эти-то фосфатные группы и атакует богатый электронами атом кислорода карбоксильной группы. Всё происходит так же, как и при синтезе РНК: две фосфатные группы АТФ отщепляются, и аминокислота оказывается связанной с остатком АТФ через атом кислорода.



3. Теперь распределение электронной плотности в молекуле изменилось: атом кислорода карбоксильной группы, образовав химическую связь с остатком фосфорной кислоты, потерял полный отрицательный заряд. Атом углерода карбоксила с пониженной электронной плотностью легко вступает в химическую реакцию с атомом, богатым электронами, а это как раз атом кислорода гидроксильной группы транспортной РНК.



4. Около половины нуклеотидов транспортной РНК спарены, т. е. образуют короткие участки двойной спирали (такой же, как в ДНК). Квадратные ячейки на рисунке обозначают нуклеотиды, а красные пунктирные линии — водородные связи между нуклеотидами. Участки с неспаренными нуклеотидами называются петлями. На одном конце молекулы находится нуклеотид со свободной фосфатной группой $(-OPO_3)^{2-}$ (5'-конец), на другом — нуклеотид с двумя свободными гидроксильными группами —OH (3'-конец). Вся эта конструкция по форме напоминает клеверный лист со стеблем и трилистником, поэтому её так и назвали — «модель клеверного листа». Оба конца транспортной РНК расположены друг рядом с другом на стебле.



5. Аминокислоту, связанную с остатком АТФ, атакует одна из двух гидроксильных групп на 3'-конце транспортной РНК. Сделавший своё дело остаток АТФ отщепляется, и через атом кислорода образуется новая — эфирная связь, на этот раз между аминокислотой и транспортной РНК. Теперь на стебле клеверного листа «болтается» аминокислота.

кислотой — получает от антикодона указание, куда этот груз доставить.

В участке матричной РНК, где зашифрован белок, кодоны расположены так же, как должны располагаться аминокислоты в белке. В таком порядке молекулярный транспорт и доставляет аминокислоты к матричной РНК. Чем ближе к началу гена кодон, тем раньше прибывает к нему несущий груз транспорт. Чтобы получился готовый белок, остаётся только соединить аминокислоты между собой. Действительно, оказавшись рядом, аминокислоты вступают друг с другом в химическую реакцию. Аминогруппа — NH_2 аминокислоты, доставленной позже, атакует остаток

карбоксильной группы своей соседки, чья транспортная РНК прибыла раньше. Между аминокислотами образуется химическая связь, т. е. появляется зародыш будущего белка. Далее аминокислоты будут присоединяться к растущей белковой цепочке по мере их поступления к месту синтеза. В результате наследственная информация окажется переведённой с языка нуклеотидов на язык аминокислот.

Процесс производства белков, т. е. перевод генетических сведений с языка нуклеотидов на язык аминокислот, был назван *трансляцией* (от *англ.* translate — «переводить»).

ЧАСТИЦА-« ЗАВОД»

Все события разворачиваются на целом молекулярном «заводе» — огромной частице, состоящей из белков и РНК Главное в такой частице — именно входящая в её состав РНК Это особый, третий тип РНК. В клетках бактерий кишечной палочки, например, на долю РНК этого типа приходится 80 % от общего её количества.

Кроме РНК в частице-«заводе» содержится много белков: у низших организмов их около 55, у высших — приблизительно 100. Некоторые белки присоединяются к частице-«заводу» только во время производства аминокислотных цепочек. Саму частицу учёные назвали *рибосома* (от полного названия РНК — рибо-

САМОСБОРКА РИБОСОМ

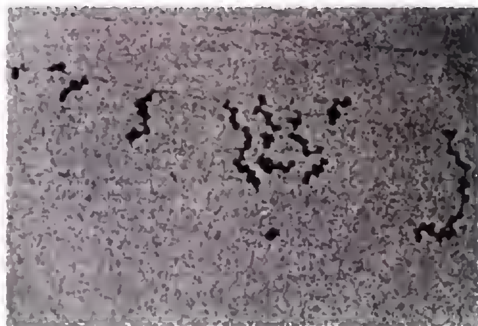
Молекулы, входящие в состав рибосомы, обладают «памятью». Если смешать отдельные компоненты каждой части рибосомы (молекулы РНК и белки), то они сами соберутся в готовую половинку частицы-«завода». А значит, все сведения о строении рибосомы заключены в структуре её компонентов. Этот интересный факт учёные обнаружили в 1968 г. Принято говорить, что образование рибосомы представляет собой процесс самосборки.

нуклеиновая кислота и *греч.* «сома» — «тело»). Это означает, что рибосома — тело (т. с. частица), в котором есть РНК *(рибосомная РНК).*

Рибосома состоит из двух частей. Меньшая часть включает одну молекулу РНК, большая — две молекулы РНК у низших организмов, и три -у высших. Рибосома обладает удивительным свойством разваливаться надвое, а потом вновь собираться в единое целое.

Рибосома управляет всем процессом синтеза белка, двигаясь вдоль матричной РНК. С её помощью молекулярные транспорты присоединяются к матричной РНК, она же выступает в роли «суперфермента», ускоряющего реакцию аминокислот между собой. Как и РНК-полимераза при переписывании наследственной информации, частица-«завод» получает старт- и стоп-сигналы. Их подаёт матричная РНК Старт-сигнал представляет собой последовательность из пяти—восьми нуклеотидов, расположенную на расстоянии примерно в десять нуклеотидов от начала участка, который кодирует белок.

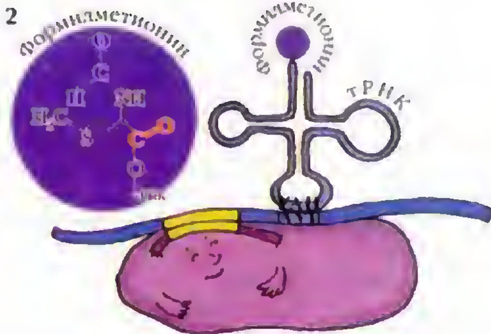
Стоп-сигнал частица-«завод» получает тогда, когда встречает во время



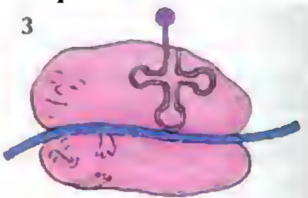
Рибосомы, движущиеся по матричной РНК.



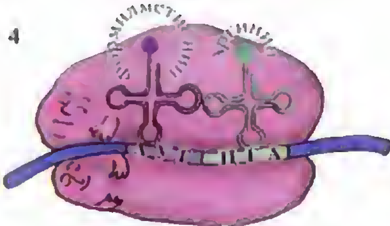
1. Матричная РНК подаёт частице-«заводу» старт-сигнал — последовательность нуклеотидов. Рибосома улавливает сигнал благодаря рибосомной РНК, содержащейся в её меньшей части. В этой молекуле есть последовательность нуклеотидов, которая может спариваться с последовательностью-сигналом. Например, если сигнал — 5'-АГГАГГУ-3', то в рибосомной РНК есть его «отражение» — 3'-УЦЦУЦЦА-5'. Благодаря спариванию меньшая часть рибосомы садится на матричную РНК.



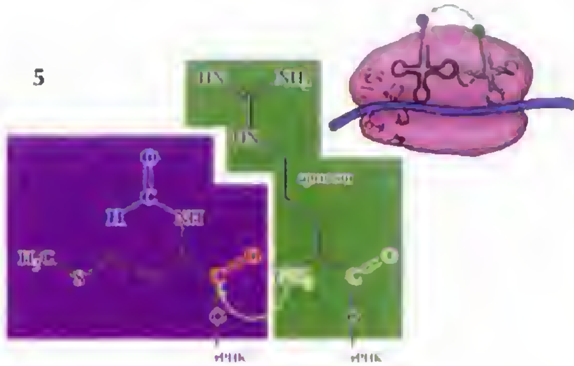
2. Приблизительно через десять нуклеотидов от старт-сигнала в матричной РНК начинается участок, кодирующий белок. Первая тройка нуклеотидов в этом участке — почти всегда АУГ, которая кодирует аминокислоту метионин. Поэтому сюда, к тройке АУГ, доставляется транспортная РНК, на её «стебле» и расположен метионин. У низших организмов к аминогруппе —NH_2 первого метионина присоединена формильная группа —СНО. Для доставки первого метионина в клетке имеется специальная транспортная РНК, которая отличается от транспортной РНК, доставляющей метионин в иные места растущей белковой цепочки. Транспортная РНК спаривается одной из своих петель с тройкой АУГ при помощи меньшей части рибосомы. В результате транспорт с метионином оказывается как бы подвешенным к матричной РНК.



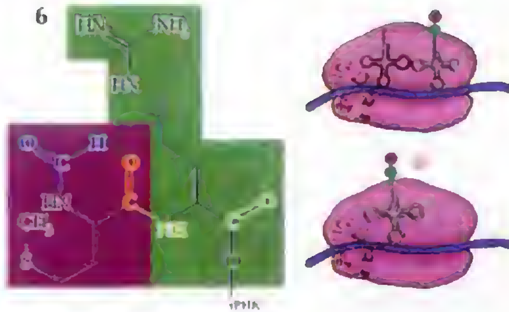
3. Чуть позже к этой группе присоединяется и большая часть рибосомы. Теперь «завод» укомплектован и готов к производству.



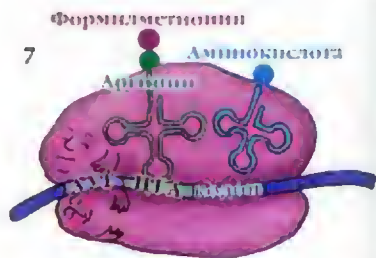
4. Если, например, после АУГ в матричной РНК идёт тройка UFA, рибосома подвешивает к ней транспортную РНК с аминокислотой аргинин на «стебле», поскольку тройка ЦГА кодирует аргинин. Теперь две транспортные РНК находятся рядом на матричной РНК. На «стеблях» у них висят формилметионин и аргинин.



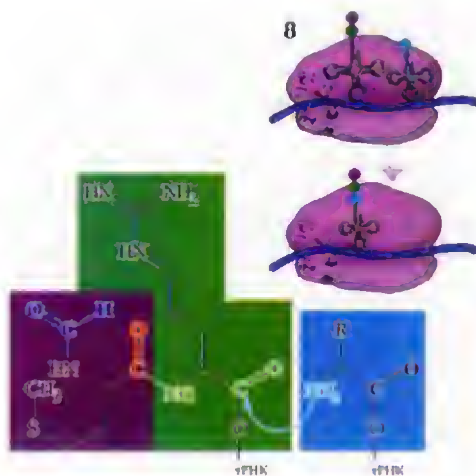
5. Каждый груз (аминокислота) связан с транспортом (транспортной РНК) остатком своей карбоксильной группы через атом кислорода. Атом углерода этой группы находится в окружении атомов кислорода, которые «оттягивают» у него электроны. И здесь на сцену выходит имеющаяся у аминокислот NH_2-группа со своим атомом азота, который обладает парой «лишних» электронов. Он может ими поделиться с атомом углерода бывшей карбоксильной группы своего соседа. А сосед — это та аминокислота, которая висит рядом на собственной транспортной РНК. Аминогруппа одной аминокислоты атакует углерод другой. Так аминокислоты соединяются друг с другом.



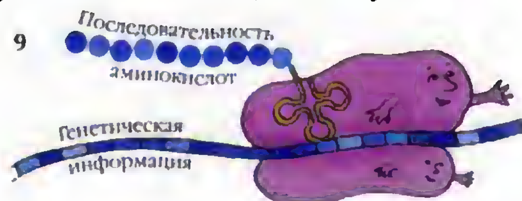
6. Большая часть рибосомы играет роль суперфермента: ускоряет химическую реакцию между двумя аминокислотами и внимательно следит за тем, как одна аминокислота присоединяется к другой. Атакующая аминогруппа должна принадлежать той аминокислоте, которая была доставлена к месту синтеза позже. Например, аргинин нападает на метионин, т. е. аминогруппа принадлежит аргинину, а подвергшийся атаке атом углерода — метионину. После реакции метионин покидает «стебель» транспортной РНК и перебирается на транспортную РНК напавшего на него соседа — аргинина. Теперь он тоже висит на ней, поскольку связан с аргинином через атом азота.



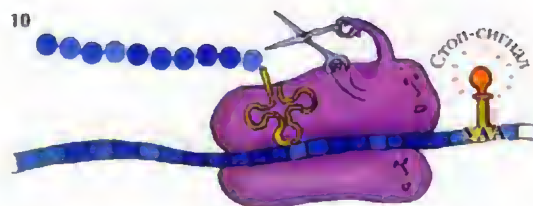
7. Рибосома отпускает освободившийся от груза транспорт. Затем она слегка продвигается вперёд вдоль матричной РНК и присоединяет к следующей тройке нуклеотидов вновь прибывшую транспортную РНК с грузом. Этот груз — та аминокислота, которую кодирует новая нуклеотидная тройка.



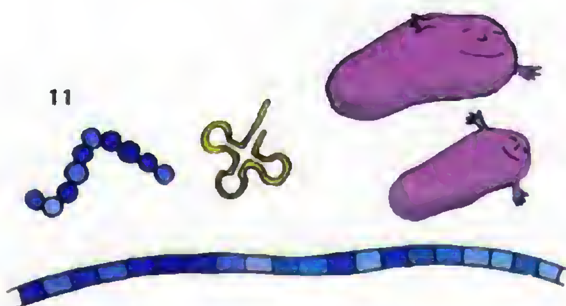
8. Теперь только что подвезённая аминокислота оказывается в положении нападающего: она атакует своей аминогруппой углерод аргинина. В результате растущая белковая цепочка увеличивается ещё на одну аминокислоту.



9. Частица-«завод» движется вдоль матричной РНК, присоединяя аминокислоты друг к другу. Порядок, в котором она это делает, диктуется записанной на матричной РНК генетической информацией. В результате последовательность нуклеотидов переводится в последовательность аминокислот.



10. Когда белок наконец готов, матричная РНК подаёт частице-«заводу» стоп-сигнал. Стоп-сигналы — это три особые тройки нуклеотидов: УДА, УГА и УАГ, не колирующие аминокислоты. В клетке нет тех транспортных РНК, которые могли бы спариваться с ними своими петлями.



11. Встретив какую-нибудь из этих троек, рибосома узнаёт, что её задача выполнена. Частица-«завод» отрезает готовую белковую цепочку от последней транспортной РНК, разваливается на две части и начинает искать новую работу.

своей работы один из трёх кодонов — УАА, УГА или УАГ. В клетке нет аминокислот, которые кодировались бы этими тройками. Поскольку аминокислот всего 20, а нуклеотидных троек — 64, у

клетки имеется большой «запас» троек. Действительно, аминокислоты кодируются только 61 кодоном. Трём оставшимся отведена роль стоп-сигналов для рибосомы.

Матричная РНК используется для получения белка много раз. Поэтому вдоль неё движется сразу несколько частиц-«заводов», каждая из которых делает свою копию белка. Интересно, что у низших организмов рибосомы даже не ждут, пока наследственная информация полностью перепишется из ДНК в РНК цепочка РНК ещё далека от завершения, а на ней уже начинают работать частицы-«заводы».

Итак, транскрипция и трансляция — два основных процесса, которые лежат на пути от гена к готовому белку. В них участвует огромное количество разных молекул. Но главным героем этого действия, пожалуй, является молекула РНК. С помощью матричной РНК наследственная информация подготавливается к переводу на язык аминокислот. Транспортная РНК выступает в роли переводчика. Наконец, рибосомная РНК входит в состав рибосомы — частицы-«завода» по производству белков.

ДАЛЬНЕЙШАЯ СУДЬБА БЕЛКОВ

Белковые цепочки, отрезанные от последней транспортной РНК, претерпевают в клетке дальнейшие изменения, пока не получится готовый «продукт». Некоторые аминокислоты могут химически изменяться, а сама цепочка иногда разрезается на части. Лишь в этом случае образуется полноценный белок. За последующую обработку только что произведённых белков в клетке отвечает множество различных ферментов.

ПЕРЕКРЫВАЮЩИЕСЯ ГЕНЫ

Учёные обнаружили, что ДНК некоторых вирусов кодирует больше белков, чем это позволяет общее количество нуклеотидов. Например, в ДНК одного вируса зашифровано белков на 2000 аминокислот, а нуклеотидов у него всего 5375, т. е. не хватает более 600 нуклеотидов.

Оказывается, одна и та же последовательность нуклеотидов может кодировать сразу несколько белков. Ведь разбить её на нуклеотидные тройки можно разными способами. Точно так же с помощью одной последовательности букв можно записать части двух совершенно разных фраз. В подобных случаях говорят, что у таких вирусов *перекрывающиеся гены.* У вирусов молекулы ДНК самые маленькие, и, используя такой хитрый приём, как перекрывающиеся гены, они экономят в своих ДНК место для записи генетической информации.

Одна последовательность букв используется для записи частей двух разных фраз.

Одна последовательность нуклеотидов кодирует две разные последовательности аминокислот.

Экспрессия наверняка попала бы в список семи чудес света, будь он составлен в конце XX столетия. А ведь она основана на множестве простых химических реакций, происходящих благодаря грамотно организованной естественным отбором работе разнообразных молекулярных инструментов. Пожалуй, прав был французский мыслитель XVI в. Мишель Монтень, сказавший: «Если чудеса и существуют, то только потому, что мы недостаточно знаем природу...».



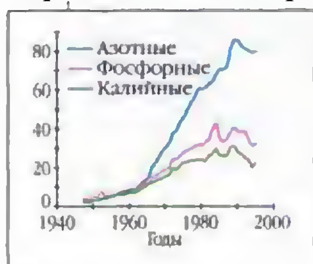
ВЕЗДЕСУЩАЯ ХИМИЯ



ХИМИЧЕСКИЙ БУМ



Мировая добыча энергоносителей, млн. тонн.



Мировое производство минеральных удобрений, млн. тонн.

Каждый раз, когда человечество (или отдельное сообщество людей) осваивало новый химический процесс, уровень жизни резко повышался. Научившись разводить огонь, наши предки перестали бояться зимних холодов; начав готовить пищу на огне в глиняных сосудах — смогли употреблять такие продукты, которые раньше были им «не по зубам»; овладев секретами выплавки бронзы, а позднее железа — принялись создавать всё более эффективное оружие, а также орудия труда.

Однако химические технологии вплоть до конца XIX в. развивались очень медленно. Причина была простая — отсутствие химической теории, которая помогла бы определить, каким образом получить вещество с нужными свойствами. Любое технологическое достижение оказывалось случайной удачей в череде бесчисленных проб и ошибок. Тем не менее к концу XIX в. на довольно высоком уровне развития находилась металлургия: люди уже умели получать легированные стали, выплавляли медь,

цинк, олово, свинец и многие другие металлы. Набирали силу стекольная промышленность и производство стройматериалов. Однако химической промышленности в современном понимании тогда не существовало. Всё сводилось к небольшим фабрикам, на которых варили мыло и стеарин, гнали дёготь, изготовляли масляные и анилиновые красители, крысиные яды и простейшие лекарства типа каломели, магнезии или оксида цинка. Расширялось производство взрывчатых веществ, хотя нехватка азотной кислоты и сдерживала этот процесс. Первые шаги делала нефтепереработка.

На фоне столь куцей по нынешним меркам химической промышленности в тиши лабораторий и гомоне научных съездов незаметно для широкой общественности зрела химическая теория. К концу

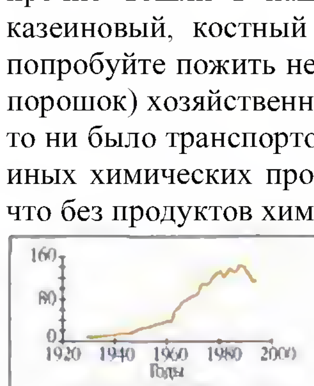
XIX в. прочно утвердился периодический закон, с помощью которого оказалось возможным прогнозировать свойства неорганических веществ. Стало ясно, как устроены органические соедине-

ния, что позволило разрабатывать методы их синтеза. Сформировалась физическая химия, на основе которой специалисты научились предсказывать направление и условия протекания тех или иных реакций, рассчитывать выход целевого продукта. Иными словами, к концу XIX в. важнейшие основы химической теории были заложены.

Час настал — и подспудно накопленное теоретическое знание вырвалось наружу: началось осмысленное, экономичное и крупномасштабное проведение многих химических процессов. При этом массовое производство одних веществ и материалов облегчило выпуск других. Выплавка прочных легированных сталей позволила развернуть промышленный синтез аммиака; благодаря наличию дешёвого аммиака появилась возможность резко увеличить производство азотной кислоты; дешёвая азотная кислота дала мощный импульс развитию синтеза анилина и анилиновых красителей и т. д. В результате отрасли промышленности, в которых задействованы химические процессы (а это кроме собственно химической промышленности ещё и металлургия, энергетика, производство стройматериалов, целлюлозно-бумажная промышленность и т. д.), стали развиваться лавинообразно. Процесс пошёл настолько стремительно и так повлиял на общество, что можно говорить о химической революции в начале XX в.

К началу XXI в. отрасли промышленности, связанные с химией, стали значительной частью мирового хозяйства. В этих отраслях занято свыше 40 млн. человек, а их продукция обеспечивает более 15% экспортно-импортных операций. Для выпуска любого химического продукта необходимы сырьё, материалы и энергия. И сырьё, и материалы, и энергия — часто тоже продукты химической промышленности, металлургии и энергетики, для получения которых в свою очередь нужны сырьё, материалы и энергия. В результате все предприятия, так или иначе использующие химические процессы, связаны между собой сложнейшей сетью технологических связей.

К концу XX в. многие изделия, при изготовлении которых применяются химические процессы, прочно вошли в наш быт. Представьте себе жизнь без пластмасс; из клеев доступны только казеиновый, костный и крахмальный; мысленно уберите из своей жизни резину и полиуретан; попробуйте пожить недельку, заменив все моющие средства (шампунь, туалетное мыло, стиральный порошок) хозяйственным мылом. А заодно для полноты картины перестаньте пользоваться каким бы то ни было транспортом, ведь все современные транспортные средства — во многом продукт тех или иных химических производств, которых в начале XX в. не существовало. Вот тогда и станет ясно, что без продуктов химической промышленности



Мировое производство серной кислоты, млн. тонн.



Мировое производство важнейших полимеров, млн. тонн.

ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ И ПОТРЕБЛЯЕМЫЕ БЕЗ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МИРОВАЯ ДОБЫЧА КОТОРЫХ В 1990 ГОДУ ПРЕВЫШАЛА 10 МЛН ТОНН

Каменный уголь	3517	Поваренная соль	175
Сырая нефть	3004	Гранит	162
Природный газ	2000	Глина	161
Гравий	1943	Гипс	103
Песок и кварц	1500	Горючие сланцы	29,8
Бурый уголь	1184	Каолин	27,1
Известняк	1100	Асбест	14,9
Торф	180	Магнезит	13,9

ВЕЩЕСТВА, МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО КОТОРЫХ В 1990 ГОДУ ПРЕВЫШАЛО 10 МЛН ТОНН

Сталь	742	Кальцинированная сода	30,5
Кокс	361	Азотная кислота	27,4
Поваренная соль	175	Полиэтилен	25,5
Серная кислота	136	Фосфорная кислота	25
Сахар	110	Алюминий	23,2
Негашёная известь	109	Пропилен	21
Аммиак	97,3	Бензол	19,5
Этиловый спирт	90	Поливинилхлорид	15,2
Хлор	47	Метиловый спирт	12,1
Этилен	46,7	Соляная кислота	12
Водород	40	Полипропилен	11,9
Едкий натр	36,5	Медь	10,8
Сера	33	Бутадиен	10,2

ИЗ ИСТОРИИ УДОБРЕНИИ

В 1798 г. английский экономист Томас Мальтус издал книгу «Опыт о народонаселении», где изложил свою знаменитую теорию: численность населения Земли имеет тенденцию возрастать в геометрической прогрессии, в то время как средства к существованию увеличиваются только в арифметической. Из этой теории следовало, что в будущем человечеству грозит голод. Подобный вывод подтвердил столетием позже английский учёный Томас Гексли, друг Чарлза Дарвина и пропагандист его учения.

Чтобы избежать «голодной смерти», людям предстояло резко увеличить урожайность, а для этого надо было улучшить питание растений. Вероятно, первый опыт в данном направлении провёл в начале 30-х гг. XVII в. один из крупнейших учёных своего времени, нидерландский врач и алхимик Ян Баптист ван Гельмонт. Он взял 200 фунтов (около 80 кг) сухой земли, насыпал в большой горшок, посадил ветку ивы и принялся усердно поливать её дождевой водой. Ветка пустила корни и начала расти, превращаясь постепенно в деревце. Опыт продолжался пять лет. За это время растение прибавило в массе 164 фунта 3 унции (около 66 кг), тогда как земля «похудела» всего на 3 унции, т. е. меньше чем на 100 г. Значит, растения берут питательные вещества только из воды, решил ван Гельмонт.

Последующие исследования это вроде бы опровергли. Поскольку в воде нет углерода, который составляет основную массу растений, выходило, что они «питаются воздухом», поглощая из него углекислый газ. Последний, кстати, как раз открыл ван Гельмонт и назвал «лесным воздухом» — совсем не потому, что его много в лесах, а из-за того, что образуется он при горении древесного угля...

Теорию «воздушного питания» растений развил швейцарский ботаник и физиолог Жан Сенебье (1742—1809). Он экспериментально доказал, что в листьях растений происходит разложение углекислого газа: кислород выделяется, а углерод остаётся в растении.

Некоторые учёные возражали против такой точки зрения, считая, что основа питания растений — органические вещества почвы. Это как будто подтверждала вековая практика ведения сельского хозяйства: почва, богатая перегноем, хорошо удобренная навозом, давала высокие урожаи.
Великий немецкий химик Юстус Либих впервые указал на истощение почвы минеральными веществами и на необходимость возвращать их в землю. В 1840 г. он выпустил книгу «Органическая химия в применении к земледелию и физиологии», в которой, в частности, писал: «Придёт время, когда каждое поле, сообразно с растением, которое на нём будут разводить, будет удобряться свойственным удобрением, приготовленным на химических заводах».
Думаете, идеи Либиха были всеми приняты с восторгом? Отнюдь. «Это самая бесстыдная книга из всех, которые когда-либо попадали мне в руки» — так оценил работу учёного его соотечественник, профессор ботаники Тюбингенского университета Хуго Моль (1805—1872). «Совершенно бессмысленная книга», — вторил ему известный немецкий писатель Фриц Рейтер (1810— 1874), занимавшийся некоторое время сельским хозяйством. Газеты печатали оскорбительные письма и карикатуры, высмеивая теорию минерального питания растений.
Частично виноват в этом был и сам Либих, ошибочно полагая, что минеральные удобрения должны содержать только калий и фосфор, тогда как третий необходимый компонент — азот растения могут усваивать из воздуха. Ошибка Либиха, вероятно, объяснялась неправильной интерпретацией опытов известного французского агрохимика Жана Батиста Буссенго (1802—1887). В 1838 г. Либих сделал неверный вывод о том, что некоторые растения могут усваивать азот прямо из воздуха. В результате первые попытки применить лишь калийно-фосфорные удобрения повсеместно дали отрицательный результат. У учёного хватило мужества открыто признать эту свою ошибку. В целом же его теория в



Аммиачный завод. АО «Акрон». Новгород.

конце концов победила. Со второй половины XIX в. земледельцы стали применять химические удобрения (суперфосфат, сульфат аммония), для производства которых строились заводы.
С фосфорными и калийными удобрениями особых проблем не было: недра Земли изобилуют солями этих элементов. Иначе дело обстояло с азотом. Богатейшим источником его в течение десятилетий была чилийская селитра — природный нитрат натрия. Разработка месторождений селитры занимала первое место в горнодобывающей промышленности Чили XIX в. В этой стране встречаются огромные пространства, где никогда не бывает дождей. В пустыне Атакама в предгорьях Кордильер благодаря разложению растительных и животных органических остатков (в основном гуано — птичьего помёта) за тысячелетия образовались уникальные залежи селитры. В виде полосы шириной 3 км они тянулись вдоль берега океана почти на 200 км (толщина пласта колебалась от 30 см до 3 м), а в котловинах

напоминали высохшие озёра. В селитре часто встречались примеси: немало сульфата и хлорида натрия, глины и песка, а иногда и неразложившиеся остатки гуано. Интересной особенностью чилийской селитры является присутствие в ней иодата натрия $NaIO_3$.

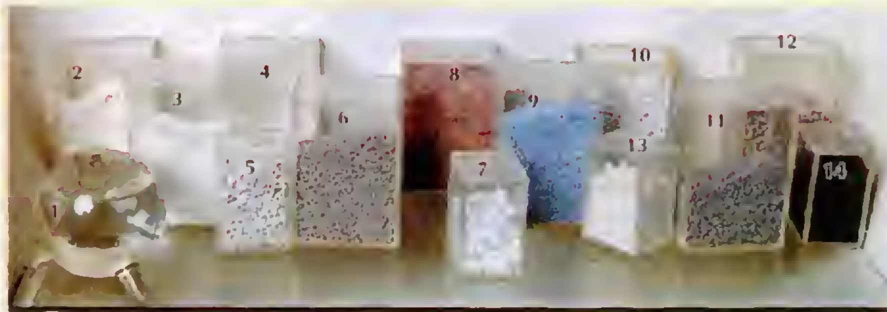
К разработке этих месторождений приступили ещё в начале XIX в. Иногда залежи были такими плотными, что для их извлечения требовались взрывные работы. После растворения породы в горячей воде раствор фильтровали и охлаждали. При этом в осадок выпадал чистый нитрат натрия, который шёл на продажу в виде удобрения. Из оставшегося после кристаллизации раствора (его называют маточным) добывали иод. В XIX в. Чили стало главным поставщиком этого редкого элемента.

В 1885 г. запасы чилийской селитры оценивались в 90 млн. тонн. Казалось бы, в обозримом будущем «азотное голодание» растениям не угрожало. Но фактические темпы роста населения и сель-скохозяйственного производства в мире заметно отличались от расчётных.

Если во времена Мальтуса экспорт чилийской селитры составлял всего 1000 т в год, то в начале XX в. он исчислялся уже миллионами тонн! Запасы её быстро истощались, тогда как потребность в нитратах стремительно росла.

Положение усугублялось тем, что селитра была необходима и для производства пороха (военные сорта его в конце XIX в. содержали 74—75 % KNO_3), который получали по обменной реакции $NaNO_3+KCl=NaCl+KNO_3$, основываясь на резком различии растворимости продуктов реакции в зависимости от температуры. Если слить горячие концентрированные растворы $NaNO_3$ и KCl и затем охладить смесь, то значительная часть KNO_3 выпадет в осадок, а почти весь $NaCl$ останется в растворе.

Ситуация казалась безвыходной, пока немецкий химик Фриц Габер (1868— 1934) не разработал в 1907—1909 гг. метод связывания атмосферного азота в аммиак (в 1918 г. Габер получил за эти исследования Нобелевскую премию). Превратить аммиак в нитраты и другие соединения азота было уже проще. Полагают, что работы Габера существенно повлияли и на мировую историю.



Удобрения: 1 — аммиачная вода; 2 — мочевина; 3 — аммиачная селитра; 4 — преципитат; 5 — простой суперфосфат; 6 — двойной суперфосфат; 7 — суперфосфат с добавкой соединений марганца; 8 — хлорид калия; 9 — хлорид калия с добавкой соединений меди; 10 — нитроаммофоска; 1 I — азотно-фосфорно-калийное удобрение с добавками соединений бора; 12 — тукосмесь (хлорид калия, аммиачная селитра, двойной суперфосфат); 13 — нитраты; 14 — компост. Политехнический музей. Москва.

В 1914 г. британский флот блокировал Германию, и она лишилась чилийской селитры. Но уже за год до этого заработал первый организованный Габером завод синтетического аммиака в Оппау. Синтетический аммиак дал стране и удобрения, и порох.

Попутно заметим, что во время войны Габер оказался под сильнейшим влиянием шовинистической идеологии, призывал отдавать все силы и способности «на благо отечества», принимал участие в разработке химического оружия, был руководителем Военно-химического департамента и

организатором военно-химической промышленности Германии. В результате почти одновременно с присуждением учёному Нобелевской премии страны Антанты внесли его имя в список военных преступников, подлежащих выдаче... Научные заслуги и многолетняя поддержка германского империализма, однако, не избавили Габера, еврея по национальности, от преследований пришедших к власти нацистов. Он вынужден был эмигрировать в Швейцарию, где и умер в 1934 г.

Метол Габера усовершенствовал его соотечественник Карл Бош (1874— . 1940), также удостоенный в 1931 г. Нобелевской премии. В наши дни производство аммиака метолом Габера — Боша составляет примерно 100 млн. тонн в год. Доля же природной селитры в мировом производстве азотсодержащих соединений не превышает 1 %.



Добыча апатитов.

жизнь была бы гораздо менее комфортной. И вообще, если бы не химия, обеспечивающая сельское хозяйство удобрениями и средствами борьбы с

вредителями, медицину —- лекарствами, человеческое общество в целом — одеждой и теплом, население Земли было бы существенно меньше.

ВОЛШЕБНОЕ СЛОВО «КАТАЛИЗ»







В отсутствие катализатора сахар лишь обугливается. При внесении табачного пепла можно наблюдать горение сахара.

Вы когда-нибудь пробовали поджечь сахар? Казалось бы, сильно экзотермическая реакция $C_{12}H_{22}O_{11}+12O_2=12CO_2+11H_2O$ должна идти легко. Не тут-то было —- при сильном нагреве сахар плавится, приобретает коричневую окраску и запах карамели, но не загорается. И всё же сжечь сахар можно. Для этого надо посыпать его табачным пеплом и внести в пламя — тогда сахар загорится. Такое же воздействие на эту реакцию оказывают и некоторые другие вещества, например соли лития или оксид хрома (III).

Реакции, которые «не желают» протекать сами по себе или идут с очень малой скоростью и требуют дополнительного «стимула» — присутствия веществ, которые в результате реакции остаются неизменными, — происходят повсеместно. Это, во-первых, абсолютно все химические процессы, лежащие в основе жизнедеятельности клеток. Они протекают только в присутствии ферментов, а отсутствие в организме хотя бы одного из них нарушает обмен веществ и чревато тяжёлой болезнью или же просто несовместимо с жизнью.

Кроме того, к таким реакциям относится большинство крупнотоннажных процессов, используемых в химической промышленности. Получение серной кислоты, переработка нефти, синтез аммиака немыслимы без участия «посторонних веществ», называемых *катализаторами.*

Как выглядел бы наш мир без катализаторов? Он был бы гораздо статичнее, ведь многие химические реакции просто не происходили бы. Впрочем, изучать химию всё равно было бы некому: жизнь в таком мире появиться не может.

Катализаторы позволяют проводить химические процессы при гораздо более мягких условиях. А кроме того, в присутствии катализаторов идут реакции, которые вообще невозможны без их участия ни в каких условиях.

При этом количество катализатора, необходимое для превращения огромной массы реагентов в продукты реакции, несоизмеримо мало. Одна молекула фермента катализирует разложение 5 млн. молекул сахара за 1 с!

СЕКРЕТЫ КАТАЛИЗА

В чём же секрет этих замечательных веществ — катализаторов? Давайте разберёмся, почему сахар и другие органические вещества самопроизвольно не превращаются в углекислый газ и воду — гораздо более энергетически выгодные (говорят ещё «термодинамически устойчивые») соединения. Разве это не удивительно? Ведь если положить, скажем, шарик на вершину горки, он тут же займёт более энергетически выгодное положение — скатится вниз. Если же его оградить барьером, он скатиться не сможет. Чтобы оказаться внизу и тем самым уменьшить свою потенциальную энергию, шарику нужно преодолеть барьер, а для этого необходима дополнительная энергия.

Все существующие химические вещества, даже весьма термодинамически неустойчивые, окружены на своих энергетических «вершинах» подобными барьерами. Порой энергия, необходимая для их преодоления, сравнима с кинетической энергией теплового движения молекул. Тогда достаточно простого смешения

реагентов — и реакция происходит при комнатной температуре. Нагревая реакционную смесь, можно преодолеть барьер чуть повыше. Но иногда он слишком высок, и в этом случае придётся или искать способы доставки необходимой энергии молекулам реагентов, или попытаться обойти энергетический барьер.

Как это сделать? Оказывается, катализатор может, подобно опытному проводнику, хорошо знающему местность, повести реакцию по совершенно иному пути. При этом её механизм претерпевает сильные изменения. Существует масса способов обойти энергетическую «гору». Каждый катализатор, работающий в конкретной реакции, выбирает для процесса свой путь. При этом новый маршрут может быть гораздо длиннее изначального: число промежуточных стадий и продуктов иногда возрастает в несколько раз. Но зато количество энергии, требуемое на каждой стадии, оказывается существенно меньше, чем в отсутствие «проводника». В итоге, пройдя более длинный путь при помощи катализатора, реакция даёт желаемый результат значительно быстрее.

Однако «постороннее вещество» может воздействовать на ход реакции и противоположным образом: привести её к труднопреодолимому энергетическому барьеру. Тогда процесс замедляется. Такой «отрицательный» катализ называется *ингибированием* (от *лат.* inhibeo — «останавливаю», «сдерживаю»), а «катализаторы наоборот» — *ингибиторами.*

Зачем нужно замедлять скорость реакции? Да ведь если в одних процессах человечество «кровно» заинтересовано, то другие крайне нежелательны, например коррозия металлов, порча пищевых продуктов, случайные взрывы чувствительных к сотрясениям веществ. Кроме того, реакция, всегда приводящая только к определённому продукту, — в химии (особенно в органической) явление довольно редкое. Существует великое множество процессов, дающих целый набор разных веществ. Но и в живых организмах, и в производственных процессах часто необходимо, чтобы получался только какой-нибудь один продукт. И здесь на помощь тоже приходит катализ. Тщательно подобранный катализатор даёт возможность вести реакцию таким образом, что в результате будет

получено одно-единственное вещество. Так работают все ферменты живой клетки, а по их подобию химики научились создавать и производственные каталитические системы.

Немало известных учёных пытались раскрыть тайну каталитического действия. И тем не менее механизм катализа до сих пор во многом остаётся загадкой.

«ДВЕ БОЛЬШИЕ РАЗНИЦЫ»

В качестве катализаторов могут выступать самые разнообразные вещества: газы, ионы и различные комплексы; металлы и оксиды; простые органические соединения и сложнейшие природные и синтетические полимеры; даже... обычные вода, песок, глина! Но самым важным фактором является агрегатное состояние катализатора и вступающих во взаимодействие веществ.

Когда катализатор, реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе, где нет границ раздела, реагентам гораздо проще вступить в контакт с катализатором. При этом катализатор находится в виде молекул или ионов. Такой катализ называют *гомогенным* (от *греч.* «гомогенес» — «однородный»). В случае *гетерогенного* (от *греч.* «гетерогенес» — «разнородный»)



Во многих реакциях, особенно органических, из одного исходного вещества А получается сразу несколько продуктов: Б, В, Г и Д. Правильно подобранный катализатор «ведёт» реакцию только к одному желательному продукту.

РУССКИЕ УЧЁНЫЕ У ИСТОКОВ КАТАЛИЗА

В 1831 г. Герман Иванович Гесс в статье «О свойстве весьма мелко раздробленной платины способствовать соединению кислорода с водородом и о плотности платины» описал катализ как физико-химическое влияние постороннего агента на реакцию. Ученик Гесса Алексей Иванович Ходнев (1818—1883) видел в катализе результат «сгущения» реагентов на поверхности катализатора с выделением тепла. Николай Николаевич Зинин в 1841 г. отмечал, что «в самом изменяющем теле должен совершаться процесс разложения, чтобы произвести действие» на реагенты. По-видимому, это первое опровержение неизменности катализатора в ходе химического взаимодействия.

Дмитрий Иванович Менделеев в 1885—1886 гг. предполагал, что первой стадией катализа служит адсорбция исходных веществ на поверхности гетерогенного катализатора или «касание» частиц реагента и катализатора в гомогенном катализе. Затем под влиянием катализатора происходит деформация (изменение, искажение формы) молекул реагентов, а создающееся при этом напряжение ведёт к химической реакции. Как и Зинин, Менделеев указывал на возможность изменения катализатора за счёт энергии самой реакции. Многие из его идей были забыты, но впоследствии «открыты» заново.



Николай Николаевич Зинин.



Якоб Хендрик Вант-Гофф.

катализа, особенно если катализатор — твёрдое тело, на ход реакции воздействует не отдельная его молекула, а целый участок поверхности и подповерхностных слоёв. Это взаимодействие реагентов сразу со многими атомами или молекулами катализатора, к тому же выстроенными определённым образом, усиливает каталитическое влияние. Реакции между твёрдыми веществами всегда гетерогенны.

Гомогенный и гетерогенный катализ существенно различаются по своему механизму. Вероятно, с этим связана тенденция теорий катализа к «однобокости» — преимущественному объяснению либо гомогенного, либо гетерогенного катализа.

ПЕРВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ

Каталитические процессы известны издревле. По-видимому, ещё в доисторические времена использовали брожение — превращение глюкозы в спирт и углекислый газ под действием биологических катализаторов — ферментов, которые содержатся в дрожжах. Створаживание молока для получения сыра в присутствии ферментов сычуга (отдел желудка у травоядных животных), применение ферментов солода или плесневых грибов для получения сахаристых веществ из крахмалистого сырья, использование заквасок при выпечке хлеба — все эти процессы почти ровесники человеческой цивилизации. Но, проводя столь сложные превращения, люди и понятия не имели о сущности того, что они делали.

Лишь в начале XIX в. катализ начали выделять из прочих химических явлений. В 1806 г. было обнаружено, что окисление диоксида серы SO_2 происходит гораздо быстрее в присутствии диоксида азота NO_2. В 1811г. русский химик Константин Сигизмундович Кирхгоф выявил ускоряющее влияние кислот на гидролиз крахмала. А в 1817г. Гемфри Дэви провёл окисление водорода, угарного газа и метана на платиновой проволоке, и реакция протекала при комнатной температуре! В 1821 г. немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780—1849) обнаружил каталитическое окисление винного спирта в уксусную кислоту в присутствии мелкораздробленной платины.

В 1835 г. Якоб Берцелиус, обобщив разрозненные экспериментальные данные, ввёл понятие о катализе (от *греч.* «катализис» — «разрушение») как о физическом влиянии на реакцию постороннего вещества — катализатора, который своим присутствием вызывает химическую активность, но сам при этом не изменяется. Многие знаменитые физикохимики, сторонники идеи физического влияния катализатора — Фарадей, Вант-Гофф и другие — объясняли катализ «сгущением» (увеличением концентрации) реагентов на поверхности и в порах катализатора. Это, конечно, имело смысл, но лишь для гетерогенных катализаторов.

Когда стало ясно, что физическим влиянием катализатора на реак-

цию можно объяснить далеко не всё, учёные заговорили о химической природе катализа. Д. И. Менделеев, рассматривая всевозможные взаимодействия между веществами, считал катализ разновидностью химического взаимодействия. Он предположил, что катализ происходит благодаря изменению строения вещества под влиянием катализатора.

Француз Поль Сабатье (1854— 1941) и Владимир Николаевич Ипатьев (1867—1952) в начале XX в. создали теорию, согласно которой катализ осуществляется за счёт образования промежуточного химического соединения. Вот как, по их мнению, идёт гидрирование этилена $C_2H_4+H_2=C_2H_6$ на никелевом катализаторе. Сначала водород образует с металлом гидрид, который реагирует с этиленом, давая этан и снова никель.

В настоящее время известно, что гидрид $NiH_{0,6}$ может быть получен лишь в виде тонкой плёнки на поверхности никеля. Гидрирование этилена теория объяснить не могла, хотя хорошо описывала механизм некоторых процессов гомогенного катализа. Несомненный шаг вперёд, которым она стала, увы, сопровождался скачком из одной крайности в другую: от отрицания химической природы катализа к пренебрежению его физической стороной.



Поль Сабатье.

ОГНИВО ДЁБЕРЕЙНЕРА

В 1821 г. И. В. Дёберейнер сделал неожиданное открытие. Он обнаружил, что водород, если направить его на губчатую платину, воспламеняется. Этот опыт тогда не нашёл объяснения, все посчитали его забавным фокусом. Но Дёберейнер не растерялся и, усмотрев в нём практическую пользу, разработал на основе этого процесса огниво и даже получил на него патент. Жаль только, что огниво оказалось громоздкое и дорогостоящее, поскольку в нём использовалась платина. Так что желающих его приобрести не нашлось.



МУЛЬТИПЛЕТЫ БАЛАНДИНА

В 20-х гг. XX в. в теоретических воззрениях учёных проявилось стремление соединить две крайности: химический и физический взгляды на гетерогенный катализ. Почему именно гетерогенный? Необходимость химического подхода к объяснению любой каталитической реакции уже не вызывала сомнений. Но влияние физических факторов на катализ наиболее ярко проявляется в случае твёрдых катализаторов, когда на первой стадии химической реакции происходит адсорбция исходных веществ на катализаторе, т. е. их осаждение на поверхности и связывание за счёт физических взаимодействий.

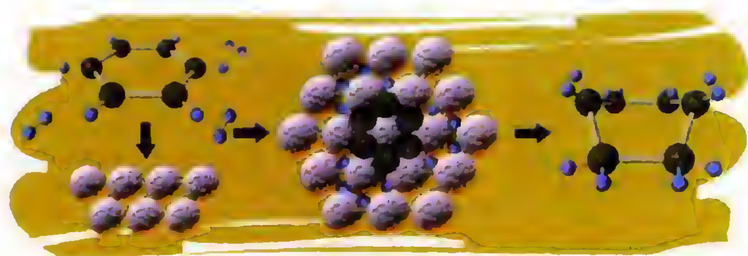
В 1929 г. Алексей Александрович Баландин (1898—1967) создал основы своей блестящей *мультиплетной теории.* Она впервые позволила на основании количественных характеристик кристаллической решётки и поверхности твёрдого тела (величин межатомных расстояний и углов, *энергии адсорбции)* предсказать его каталитические свойства и выбрать из нескольких возможных для конкретной реакции катализаторов наилучший.

Баландин предположил, что для осуществления катализа адсорбционное взаимодействие должно постепенно перейти в химическое. Это возможно, когда молекулы реагентов «садятся» на поверхность катализатора не как придётся, а в определённом геометрическом порядке. Реакция гидрирования алкена, например,



Алексей Александрович Баландин.

Энергия адсорбции — энергия, выделяющаяся при адсорбции вещества на твёрдой поверхности


Секстетный механизм гидрирования бензола по Баландину.


Николай Иванович Кобозев.

происходит с участием двух атомов углерода и, следовательно, двух атомов катализатора, называемых дублетом. А в гидрировании бензола участвует сразу шесть атомов (секстет) при одновременном разрыве и образовании шести связей. В некоторых реакциях могут быть заняты три атома катализатора — триплет или четыре — квадруплет. По этим названиям теория получила имя мультиплетной (от *лат.* multiplex — «многократный»).

Мультиплетный механизм вообще не реализуется без катализатора и требует не только определённых межатомных расстояний на поверхности катализатора, но и соответствующих углов между ними, а значит, определённого типа кристаллической решётки.

Позже оказалось, что одного геометрического соответствия для катализа мало, и Баландин при дальнейшей разработке теории ввёл принцип энергетического соответствия: связи между катализатором и реагентами должны быть не слишком слабыми (иначе не произойдёт катализ) и не слишком прочными (иначе образующийся продукт не уйдёт с поверхности катализатора).

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ

Давно замечено, что добавление к катализатору веществ, которые сами по себе катализаторами не являются, может сильно влиять на скорость реакции. Вещества, увеличивающие этот показатель, — *промоторы* обычно тугоплавки, их кристаллическая структура сходна со структурой катализатора. А вещества, ухудшающие каталитические свойства, — *каталитические яды* легкоплавки или даже летучи и имеют неспаренные электроны.

Интересно, что соединения, ядовитые для живых организмов (сероводород, циановодород, сулема и др.), как правило, являются и каталитическими ядами. Ухудшение каталитических свойств под влиянием добавок по аналогии назвали *отравлением* катализатора. Отравление происходит потому, что яд прочно связывается с поверхностью катализатора и «заслоняет» её от реагентов.

Однако целый ряд экспериментов показывает, что катализатор прекращает работать задолго до того, как вся поверхность блокируется каталитическим ядом: например, чтобы отравить железный катализатор синтеза аммиака, достаточно блокировать всего лишь 0,1% его поверхности.

В 1925 г. английский физикохимик Хью Скотт Тейлор (1890—1974) выдвинул *теорию активных центров катализа,* призванную объяснить данные по отравлению катализаторов. Он предположил, что в катализе участвует не вся поверхность, а лишь некоторые её участки, названные активными центрами.

Какова их природа? Разные учёные отвечали на этот вопрос по-разному. Физик Абрам Фёдорович Иоффе (1880—1960) полагал, что это микроскопические трещины и ямки на поверхности, Химик Николай Иванович Кобозев (1903—1974) утверждал, что на поверхности кристаллического тела образуются крошечные участки аморфной фазы — каталитически активные ансамбли из нескольких атомов. Баландин считал, что для одних реакций могут быть каталитически

активны рёбра кристаллов, для других — дефекты решётки, для третьих — ансамбли атомов и т. д. Но это всегда что-то неравновесное, нерегулярное, нарушающее строгий порядок кристаллической структуры. Так, ровная поверхность меди, полученной электролитическим осаждением, почти не проявляет каталитических свойств, а грубый медный порошок, приготовленный восстановлением оксида меди газообразным аммиаком, — прекрасный катализатор окисления спиртов. Симон Залманович Рогинский (1900—1970), развивавший взгляды Тейлора, предложил увеличивать каталитическую активность путём намеренного нарушения кристаллической решётки.

Теория активных центров позволила уточнить механизм действия промоторов и отравления катализаторов. Яды блокируют поверхность (и соответственно активные центры), а промоторы стабилизируют или увеличивают её площадь. Например, небольшие количества примеси в веществе препятствуют его кристаллизации: вместо крупных кристаллов образуются мелкие, имеющие большую *удельную поверхность,* т. е. поверхность, приходящуюся на единицу массы или объёма. Кроме того, оказалось, что под влиянием добавок меняются число активных центров и характерные для них энергии адсорбции. Активным центрам свойственны очень высокие энергии адсорбции, т. е. реагент «прилипает» к ним гораздо легче, чем к другим местам. Но и среди активных центров выделяются более «сильные», способные притягивать не одну, а две, три и более молекул реагента, — *полимолекулярные центры катализа.*

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Свойства катализа не всегда подчиняются правилу «дважды два — четыре». Например, если нанести катализатор тонким слоем на неактивное в катализе вещество, затем точно так же



Определение жизни, данное когда-то Фридрихом Энгельсом: «Жизнь есть способ существования белковых тел...» — с точки зрения химии сегодняшнего дня устарело. Современная теория катализа уточняет:

«Жизнь есть способ существования, роста и самовоспроизведения элементарных открытых каталитических систем».

подготовить другой катализатор и смешать их, то логично ожидать, что каталитическое действие этой смеси будет средним арифметическим. Но на деле ускорение реакции часто превосходит ожидаемое! Результат сложения превышает сумму слагаемых. Такое явление называется *синергизмом* (от *греч.* «синергия» — «сотрудничество», «содействие»).

Ещё одно интересное и важное свойство — *сопряжение* реакций. В частности, если каталитическая реакция идёт с выделением энергии, то эта энергия может не рассеиваться, а тратиться «с пользой» на термодинамически невыгодные процессы. Например, человек существует благодаря тому, что за счёт энергии базисной реакции окисления углеводов в клетках протекают (с поглощением энергии) процессы синтеза белков и других необходимых организму веществ.

Чтобы объяснить эти и другие необычные явления, нужно вместо рассмотрения химической реакции и катализатора по отдельности изучать каталитическую систему в целом — реальный процесс на активном центре катализа. Чтобы понять его, требуется охватить одним взглядом исходные вещества и продукты, катализаторы, площадь и состояние их поверхности, промоторы, растворитель, элементарные стадии реакции, поступление реагентов и отвод продуктов и многое другое. Такой подход к изучению проблемы называют системным.

*Сопряжёнными называют реакции, протекающие только совместно и **при** наличии единого для них реагента: одна из реакций помогает происходить другой за счёт общих промежуточных частиц.

Учёт не только присущих самой системе, но и ряда «посторонних» факторов приводит к наиболее убедительной на сегодняшний день теории саморазвития открытых каталитических систем. Что происходит, например, если в ходе реакции случайное изменение центра катализа улучшит его каталитические свойства и приведёт к ускорению реакции? Тогда за одно и то же время на этом активном центре пройдёт больше элементарных актов катализа, чем на всех остальных. Изменение центра катализа осуществляется за счёт энергии базовой реакции, поэтому вероятность очередного превращения тем выше, чем интенсивнее идёт процесс. Получается, что более активный центр катализа имеет больше шансов испытать ещё одно превращение. И не исключено, что оно приведёт к дальнейшему ускорению реакции... Иными словами, наблюдается своеобразная эволюция каталитических центров, в результате которой «выживают сильнейшие» (а точнее, быстрейшие): базовую химическую реакцию практически полностью обеспечивают центры с максимальной «работоспособностью».

Изменения каталитических центров при внешних воздействиях не только реально наблюдаются, но и применяются в промышленности. Любой химик-технолог знает, что, когда в реактор загружают свежую порцию катализатора, рабочий режим устанавливается не сразу. На начальных стадиях процесса творятся чудеса: технологические параметры колеблются, активность катализатора меняется, в продуктах реакции обнаруживается такое, что ни в сказке сказать, ни пером описать. Это происходит саморазработка катализатора, т. е, цепь последовательных взаимодействий центров катализа с окружающей средой. Лишь после того как всё стабилизируется, начинается «рабочий ход» катализатора.

КОРАБЛЬ В БУТЫЛКЕ

В прозрачной бутылке с узким горлышком «плавает» модель парусника. Размах парусов и ширина палубы намного больше отверстия, кораблик едва умещается в тесных бутылочных стенках. Как же он туда попал?

Такой же вопрос возникает, когда смотришь на модели катализаторов, по аналогии названных ship-in-bottle *(англ.* «корабль в бутылке»). Внутри полости в структуре, например, цеолита находится металлокомплекс. Но поры, через которые это вещество могло бы туда попасть, гораздо уже. Каким же образом оно оказалось внутри?

Дело в том, что через поры в полость вводятся небольшие «составные части» будущего комплексного соединения. Ионы никеля, кобальта, меди, железа помешают внутрь методом ионного обмена или осаждают из газовой фазы в виде небольших по размеру комплексов типа $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$. Молекулы органических аминов или нитрилов вводят в полости, обрабатывая цеолит парами этих веществ. А затем при нагревании проводят реакцию с образованием нужного комплекса.

Зачем всё это делается? Комплексы металлов — прекрасные катализаторы разнообразных реакций, в

том числе тех, которые требуют определённой ориентации реагентов. В частности, сложные соединения родия и органических фосфинов проводят реакцию присоединения водорода по двойной связи так, что образуется определённый оптический изомер продукта. Но металлокомплексный катализ — гомогенный. А если комплекс «сидит» в цеолитной
матрице, то получается гетерогенный катализатор, с которым удобнее работать в промышленных условиях.

Однако это не единственное преимущество такой изощрённой системы. Если катализатор находится в «бутылке», то реагенту, чтобы приблизиться к нему, необходимо пролезть в «горлышко». Значит, можно отбирать реагенты из смеси по принципу соответствия размера их молекул ширине пор данного цеолитного материала. Подобным же образом ограничивается размер частиц продукта, молекуле которого надо выйти из «горлышка».



*В прошлом необходимые катализаторы прежде всего находили путём перебора. При поиске катализатора синтеза аммиака немецкий химик Фриц Габер и его сотрудники испробовали около 20 тыс. соединений, в течение полутора лет (с 1910 до начала 1912 г.) провели около 6500 опытов и исследовали 2500 веществ! В результате был найден удовлетворяющий промышленным требованиям высокоактивный катализатор на основе композиции $Fe—K_2O—Al_2O_3$.

Системные подходы к катализу ставят перед исследователями сложнейшую задачу изучения процесса в динамике. В вопросах недостатка нет, и лаборатории ждут тех, кому предстоит их разрешать и ставить новые.

КАТАЛИЗ «НА СЛУЖБЕ»

С помощью катализаторов в мире ежегодно производятся миллиарды тонн химической продукции. Около 90 % промышленных химических процессов — каталитические.

Раньше всего, в начале XIX в., обнаружили каталитические свойства благородных металлов: платины, палладия и др. До сих пор эти металлы применяются, например, в катализаторах дожигания выхлопных газов автомобилей (они переводят ядовитый угарный газ СЮ, образующийся при непол-ном окислении топлива, в углекислый газ CO.,), при окислении аммиака, в других процессах. Конечно, учёные работают над заменой дорогих металлов более дешёвыми.

Из гомогенных каталитических реакций наиболее известны катализ кислотами и основаниями, а также солями и комплексами металлов. Самый простой кислотный катализатор — ион водорода. Он одновременно и самый маленький. В числе первых изученных каталитических реакций был гидролиз крахмала («разваливание» его на молекулы сахаров) в кислой среде. Сейчас кислотный катализ очень распространён в органической химии: ионы водорода хорошо ускоряют различные реакции спиртов, альдегидов, жирных кислот и других веществ.

Однако технологи на химических производствах больше любят гетерогенный катализ. Скажем, реакция идёт в газовой фазе, а катализатор твёрдый (пористое железо в синтезе аммиака). Так как катализатор находится в другой фазе, продукты легко от него отделить. Примечательно, что тот же кислотно-основной катализ можно сделать гетерогенным: различные алюмосиликаты и оксиды металлов в зависимости от их состава и обработки поверхности проявляют свойства кислоты или основания.



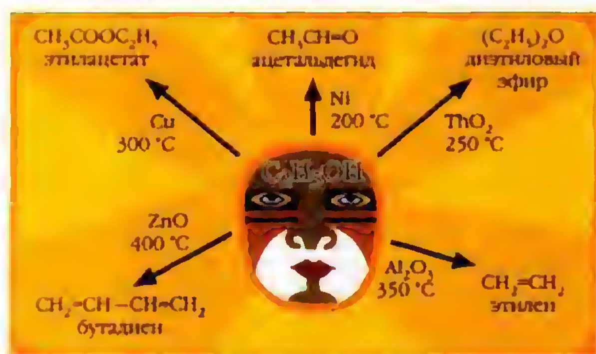
Современные промышленные так называемые сотовые катализаторы.

В качестве кислотных и основных катализаторов используются и синтетические полимерные смолы — катиониты и аниониты.

Поскольку активные центры гетерогенного катализатора находятся на его поверхности, а внутренняя часть не участвует в процессе, целесообразно получать катализаторы с большой поверхностью и малым объёмом частиц. Чем сильнее измельчено вещество, тем больше его удельная поверхность.

Однако катализаторы измельчают лишь до известного предела, поскольку тонкие порошки крайне неудобны в использовании. Выгоднее применять высокопористые катализаторы, строение которых напоминает губку. Их удельная поверхность достигает сотен и тысяч квадратных метров на грамм вещества не за счёт измельчения, а за счёт того, что они пронизаны множеством тонких пор, как деревяшка, источенная жучками.

Всё большее применение находят катализаторы на носителях. Это природные или искусственные материалы с развитой поверхностью, покрытые тонким слоем катализатора. Носитель не только увеличивает удельную поверхность катализатора, но и может существенно влиять на его каталитические свойства. Например, медь ускоряет окисление этилового спирта до ацетальдегида, а если её нанести на определённый алюмосиликат, то спирт превращается в этилен с отщеплением воды, т. е.



Возможные пути каталитического превращения этанола.

меняется путь реакции. Палладий, нанесённый на $BaSO_4$, становится похож по своему каталитическому действию на платину, а нанесённый на $CaCO_3$ — на никель. Кроме того, некоторые носители могут действовать подобно промоторам.

Современная промышленность выпускает около 250 основных типов катализаторов, а их мировое производство составляет 500—800 тыс. тонн в год.

«УМНЫЕ» КАТАЛИЗАТОРЫ

Как узнать, какой из двух катализаторов лучше? Конечно же, надо сравнить их способность ускорять (а для ингибиторов — замедлять) реакцию или направлять её по нужному пути. Скорость реакции в

присутствии катализатора, отнесённая к единице его объёма или массы, за вычетом скорости в некаталитических условиях называется *активностью* катализатора. Это его главная характеристика. Катализатор характеризуется также *селективностью.* Под этим понимают избирательность превращения в определённом направлении
для реакции, которая может идти разными путями. Иногда так называют и «пристрастие» катализатора к определённым реагентам: например, при окислении смеси из нескольких спиртов катализатор ускоряет реакцию лишь этилового и метилового.
Самые активные и селективные — природные катализаторы (ферменты). Но наука упорно старается догнать природу. Чтобы повысить активность, хитроумными способами увеличивают поверхность катализатора и число активных центров, изменяют их энергии адсорбции.
А как повысить селективность? Один из путей — моделирование ферментов, часто имеющих в качестве активного центра сложное комплексное соединение металла. Этот метод дал миру металлокомплексные катализаторы. Моделирование активных центров ферментов, содержащих металлы, было начато в 40-х гг. XX в. Оказалось, что реакция: $2H_2O_2=2H_2O+O_2$ сильно ускоряется комплексными соединениями металлов, хотя по активности они всё же сильно уступают ферментам. Тем не менее комплексы металлов прочно заняли своё место в науке и промышленности. Дело в том, что в последнее время их всё чаще «пришивают» с помощью ковалентных или ионных связей к твёрдому полимеру-носителю. Таким образом металлокомплексный катализ обретает все преимущества гетерогенного.
Учёные постоянно ведут работы по выявлению каталитических свойств различных веществ, разрабатывают новые катализаторы, совершенствуют старые. Поле деятельности необозримо. И — кто знает? — возможно, когда-то промышленным катализаторам удастся обогнать даже ферменты.

НЕФТЬ. МЕТАМОРФОЗЫ

Привычно называя нефть «чёрным золотом», мы не всегда задумываемся над тем, насколько верно это ставшее уже штампом определение. А между
тем нефть и в самом деле важнейшее полезное ископаемое. Это настоящая кладовая природы, главная «стратегическая жидкость» наших дней,

*Относительная скорость разложения водного раствора H_2O_2:

Без катализатора	1
Ионы I	10^3
Ионы Fe^{2+}	10^5
Фермент каталаза	10^{12}

на протяжении всего XX в. нередко ссорившая и мирившая целые государства. Знакомство человека с ней состоялось несколько тысячелетий назад.
Упоминания о сочащейся из горных пород коричневой либо тёмно-бурой маслянистой жидкости со специфическим запахом встречаются в трудах древних историков и географов — Геродота, Плутарха, Страбона, Плиния Старшего.
Уже в те давние времена люди научились использовать «каменное масло» *(лат.* petroleum), как назвал нефть Агрикола. Наиболее широкое применение в древности нашли тяжёлые нефти — твёрдые либо вязкие вещества, которые сейчас называют асфальтами или битумами.
Асфальт издавна использовали при мощении дорог, для промазывания стенок водных резервуаров и днищ кораблей. Вавилоняне смешивали его с песком и волокнистыми материалами и применяли при сооружении зданий.
Жидкая нефть в Египте и Вавилоне употреблялась в качестве дезинфицирующей мази, а также как бальзамирующее вещество. Народы Ближнего Востока использовали её в светильниках вместо масла. А византийцы обстреливали вражеские корабли горшками, наполненными смесью нефти и серы, как зажигательными снарядами. Это грозное оружие вошло в историю под названием «греческий огонь».
Однако лишь в XX столетии нефть стала основным сырьём для производства топлива и множества органических соединений.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СОСТАВ И ДОБЫЧА НЕФТИ

Начало изучению нефти положено известным немецким химиком Карлом Шорлеммером (1834—1892). Исследуя нефти, добываемые в штате Пенсильвания (США), он обнаружил в них простейшие углеводороды — бутан C_4H_{10}, пентан C_5H_{12} и гексан C_6H_{14}. Некоторое время спустя В. В. Марковников выявил в нефтях России значительные количества циклических насыщенных углеводородов — циклогексана C_6H_{12} и циклопентана C_5H_{10}.



Нефтяной фонтан. Баку. 1910 г. На врезке — природная (сырая) нефть.

Сейчас установлено, что нефть — это смесь свыше 1000 разных веществ (правда, большинство из них представлено в ничтожных количествах). В первую очередь это различные насыщенные, ненасыщенные, алициклические, ароматические углеводороды разнообразного строения. В состав нефти могут входить и кислородсодержащие соединения (прежде всего, кислоты, фенолы), а также соединения серы (сульфиды, дисульфиды, меркаптаны R—SH, тиофен и его производные), азота (различные азотсодержащие гетероциклы, например пиридин C_5H_5N), других элементов.

Запасы нефти оцениваются по-разному. В 60-х гг. XX в. пессимисты предрекали, что её кладовые исчерпаются уже к 1999 г. А в 2000 г. потенциальные запасы нефти определяются как 550—600 млрд. тонн, следовательно, их должно хватить почти до конца XXI столетия. Основные месторождения находятся на Ближнем Востоке, при этом 5% их содержат более 95% разведанных запасов.

Промышленная добыча нефти ведёт отсчёт с 1859 г. Именно тогда в Пенсильвании впервые применили



Карл Шорлеммер.



Плавучая бурильная установка на шельфе Охотского моря.

разработанную американским инженером Эдвардом Дрейком технологию бурения скважин, которая используется до сих пор. Правда, Дрейк не был первопроходцем. Китайцы ещё за 200 лет до новой эры умели выкачивать нефть с глубины до 140 м.

ФРАКЦИИ ПОСЛЕ РАЗГОНКИ СЫРОЙ НЕФТИ

Фракции		Температура кипения, °C
Русское название	Английское название	
Бензин (от *фр.* benzine)	Gasoline, gas, petrol	90—200
Лигроин, нафта (происхождение первого названия неизвестно; слово «нафта» произошло от персидского «нафт» — «яма»)	Ligroin, naphtha	150—230
Керосин (от *греч.* «керос» — «воск»)	Kerosene	180—300
Лёгкий газойль (от *англ.* gas oil — «бензиновое масло»)	Light gas oil	230—350
Тяжёлый газойль	Heavy gas oil	350—430
Мазут (от *араб.* «махзулат» — «отбросы»)	Fuel-oil residue	> 430

Полностью извлечь нефть из месторождений — увы! — не удаётся. Так называемая первичная добыча производится за счёт естественного напора подземных вод, находящихся под нефтяной залежью. Нефть под давлением поднимается с глубины на поверхность. Для ускорения процесса используют насосы. Всё это позволяет извлечь только 25—30% нефти. При вторичной добыче в нефтяной пласт накачивают воду (иногда пар) или нагнетают диоксид углерода, которые вытесняют на поверхность ещё до 35% нефти.

ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

При постепенном нагревании нефти можно последовательно выделять продукты, у которых температура кипения будет всё выше и выше. Соединения, кипящие в определённых интервалах температур, объединяются в группы — *фракции.*

Перегонкой нефти занимались уже в Средние века в Закавказье, на Западной Украине, в Малой Азии. А пионерами тут были, по-видимому, древние арабы, которые использовали получаемые таким образом нефтепродукты в качестве осветительного «масла». Первую в мире заводскую нефтеперегонную установку соорудил в начале XVIII в. в Ухте промышленник Фёдор Прядунов. Однако широко использоваться такой способ переработки нефти стал лишь в XIX в., когда появилась необходимость в горючем для бытовых керосиновых ламп. Первое время в них просто заливали нефть. Больше всего ценились так называемые лёгкие нефти, содержащие в основном углеводороды с низкой температурой кипения. Но их не хватало, и с каждым годом всё острее становилась потребность в других нефтепродуктах с аналогичными свойствами.

В 1823 г. на Северном Кавказе, в районе города Моздока, была сооружена промышленная установка для перегонки нефти. В Англии подобный процесс начали осваивать лишь с 1848 г. по технологии, предложен-



Нефтеперегонный завод братьев Дубининых. Макет. Политехнический музей.

ной инженером Джеймсом Янгом. А в 1853 г. канадский химик и геолог Абрахам Геснер получил патент на производство из нефти топлива, которое он назвал керосином.

Первое подробное исследование перегонки нефти было произведено американским химиком Бенджамином Саллиманом, а первую в США промышленную установку построили в 1859 г. в городе Титусвилл (штат Пенсильвания).

Сначала в таких установках использовали перегонный куб, а в середине 80-х гг. XIX в. на смену ему пришли кубовые батареи. Если в куб после завершения цикла перегонки нужно было заливать новую порцию нефти, то батареи действовали непрерывно: подача нефти в них шла постоянно.

В конце XX в. для перегонки нефти используются специальные устройства — ректификационные колонны. Внутри каждой из них находится набор так называемых тарелок — перегородок с отверстиями, через которые, постепенно охлаждаясь, поднимаются пары нефти. При этом высококипящие фракции, сжижаясь при охлаждении, остаются на нижних тарелках, а летучие пары поднимаются вверх.

Низкокипящие фракции долго считались бесполезными, а из высококипящих получали парафин, который шёл на производство свечей и ваксы (густой чёрной краски). Самым же ценным продуктом перегонки вплоть до конца XIX в. оставался керосин.

Одну из высококипящих фракций нефти — мазут стали использовать как топливо в паровых котлах в последней четверти XIX в., когда изобрели механизм для впрыскивания жидкого топлива в горящую печь. Из высококипящих фракций научились делать также смазочные масла.

Вещества, остающиеся после перегонки, — это не что иное, как битумы, или асфальты, с которых начиналась история использования нефти. Они по-прежнему широко применяются при строительстве дорог, в производстве кровельных материалов и полиграфических красок.

ШАГ ПЕРВЫЙ. ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

С появлением в конце XIX в. двигателей внутреннего сгорания, топливом для которых служил бензин, начался настоящий нефтяной бум. Стремительно расширяющийся парк автомобилей, самолётов требовал всё больше и больше этого горючего, представляющего собой низкокипящие лёгкие углеводороды нефти. Между тем бензин тогда получали путём простой перегонки сырой нефти (он так и назывался — прямогонный),



Ангарский нефтехимический завод. Установка по производству высокооктанового бензина.



Масляный фонарь.



Каретный керосиновый фонарь.



Установка для проведения крекинга. Макет. Политехнический музей. Москва.

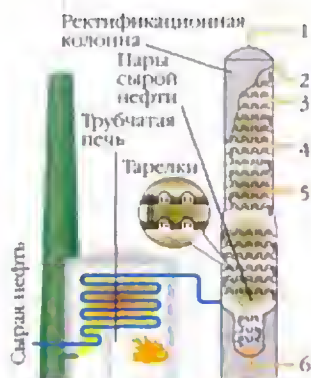


Схема современной нефтеперегонной установки:
1 — газы, C_1—C_4;
2 — нафта, C_4—C_{10};
3 — керосин, C_9—C_{16};
4 — газойль, C_{15}—C_{22};
5 — смазочные масла, C_{20}—C_{30};
6 — мазут, асфальт, $>C_{25}$.

и его не хватало, да и качества он был невысокого.

Начался поиск новых процессов превращения фракций прямой перегонки нефти в бензин. В конце концов исследования показали, что при нагревании нефти до 450—550 °С под давлением в несколько атмосфер часть тяжёлых углеводородов расщепляется, превращаясь в более лёгкие, как правило непредельного строения. При этом ароматические и насыщенные циклические углеводороды, имеющие длинные боковые цепи, теряют их. В результате продуктом перегонки оказывается широкий спектр углеводородов, из которых основную часть составляет бензиновая фракция.

В 1913г. американец Уильям Бёртон разработал технологию термического *крекинга (англ.* cracking — «расщепление»). Первая промышленная установка, основанная на этом методе, была создана компанией «Стэндард Ойл» в 1916 г. Так дешёвые тяжёлые фракции стали источником бензина, и

эффективность использования «чёрного золота» возросла. Если в 1909 г. из 100 л перерабатываемой нефти получали только 11 л бензина, то в 1929 г. — уже 44 л.

ШАГ ВТОРОЙ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Совершенствование двигателей внутреннего сгорания требовало бензина, который обладал бы надёжной детонационной стойкостью — не взрывался при сжатии внутри камеры. Такой показатель характеризуется октановым числом (см. статью «Бесценное топливо»): чем оно выше, тем лучше детонационная стойкость. При термическом же крекинге октановое число получающегося бензина было невысоким, да и выход горючего оставлял желать лучшего.

Решение было найдено после открытия франко-американским инженером и автогонщиком Эженом Гудри (1892—1962) в 1936 г. процесса крекинга углеводородов на катализаторе. Таким катализатором оказался алюмосиликат — соединение, содержащее смесь оксидов алюминия и кремния. Используя его при переработке тяжёлых газойлей и мазута, можно увеличить выход бензина и лёгких газойлей до 80 %.

Несмотря на то что основу как термического, так и каталитического крекинга составляет разрушение сложных органических молекул до более простых, происходящие при этом реакции и получаемые продукты существенно различаются. При каталитическом крекинге большие углеводородные молекулы распадаются на части под действием не только температуры, но и катализатора, благодаря которому процесс идёт при более низкой температуре (450—500 °С). При этом, в отличие от термического крекинга, образуется больше изомерных разветвлённых углеводородов, а значит, повышается октановое число бензина; алициклические углеводороды превращаются в ароматические (происходит так называемая ароматизация нефти). Качество, в том числе детонационная стойкость, бензина, полученного методом каталитического крекинга, значительно повышается.

Первые установки каталитического крекинга были созданы компаниями «Сан Ойл» и «Сокони-Вакуум»

«КИПЯЩИЕ КАМНИ»

Цеолиты (от *греч.* «цео» — «киплю» и «литос» — «камень») — удивительные катализаторы. С химической точки зрения они представляют собой кристаллические силикаты с каркасной структурой, содержащие помимо кремния металлы, прежде всего алюминий. В 1756 г. шведский минералог Аксель Кронстедт открыл в базальте особый минерал, который при нагревании выделял пары воды и вспучивался. Его так и назвали — «кипящий камень». Впоследствии химики научились получать различные синтетические цеолиты.

Основными «строительными блоками» цеолитов служат тетраэдры $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$. Каждый атом кремния и алюминия здесь окружён четырьмя атомами кислорода. Соседние тетраэдры соединяются между собой общими атомами кислорода в четырёх-, пяти-, шести- и восьмичленные кольца, кубы, гексагональные призмы, образуя каркас цеолита. Во влажном воздухе в результате гидролиза образуются фрагменты Al—OH с сильно полярной связью O—H. При этом решётка цеолита может отщеплять ионы H^+, благодаря чему цеолиты, как и другие алюмосиликаты, имеют кислотные свойства. Их даже часто называют «твёрдыми кислотами». В условиях крекинга углеводородов «кислый» протон цеолита присоединяется к атому углерода при двойной связи. Возникающие активные карбокатионы перегруппировываются и взаимодействуют с другими углеводородами — это и есть процесс каталитического крекинга.

Каркас цеолитов имеет внутри настолько большие полости, что в них могут размешаться не только катионы металлов, но и молекулы воды и даже крупные органические молекулы. Габариты полостей ограничены размерами «окон» каркаса. Он представляет собой сито, через дырки — «окна» которого могут проникать только молекулы меньшего, чем «окна», размера. В результате цеолит, выступая в качестве катализатора, «узнаёт» только такие молекулы. Все остальные в его присутствии не

реагируют. А это открывает удивительные возможности при использовании цеолитов в химических превращениях.



Структура цеолита.

(США). К концу 30-х гг. в Соединённых Штатах, а после Второй мировой войны — в нашей стране и Европе этот процесс стал одним из основных.

Сначала катализаторами крекинга служили обыкновенные природные глины. Затем они были заменены синтетическими аморфными алюмосиликатами, которые использовались вплоть до начала 70-х гг. А позднее на смену им пришли катализаторы на основе цеолитов — кристаллических, а не аморфных силикатов. Ныне известно более 100 модификаций таких промышленных катализаторов. К кристаллическим алюмосиликатам добавляют редкоземельные элементы и оксид алюминия (как правило, в состав катализатора входит 18—50% цеолита, 1,5—4,5% редкоземельных элементов, до 50 % Al_2O_3).

ШАГ ТРЕТИЙ. РИФОРМИНГ

Потребность в высококачественном топливе для транспорта стимулировала разработку ещё одного процесса
«облагораживания» бензиновых фракций. Было установлено, что октановое число бензина тем выше, чем больше в нём содержится ароматических углеводородов.

В основе нового технологического процесса, ставшего мощным рывком вперёд, лежит открытая и исследованная в 20-х гг. Н. Д. Зелинским реакция ароматизации насыщенных углеводородов в присутствии катализаторов на основе благородных металлов. Металлы платиновой группы совершают настоящие чудеса: в их присутствии насыщенные углеводороды при повышенных температурах превращаются в изоалкены и циклические алканы (нафтены), а последние — в соответствующие ароматические соединения.

Благодаря катализаторам доля ароматических соединений в смеси углеводородов возрастает с 10 до 60%. Такой каталитический процесс переработки фракций перегонки нефти получил название *риформинга* (от *англ.* reform — «преобразовывать») .



Николай Дмитриевич Зелинский.
581

ОТХОДЫ И ДОХОДЫ

«Как избавиться от бензина?» В наши дни такой вопрос звучит более чем странно. Ведь уже несколько поколений химиков трудятся над тем, чтобы как можно больше «выжать» из нефти лёгких бензиновых фракций. Но так было не всегда.

До повсеместного распространения двигателей внутреннего сгорания наиболее важными продуктами переработки нефти являлись осветительный керосин и смазочные масла. Производство же бензина сводилось к минимуму — его просто некуда было девать. Бензин намного более летуч, чем керосин, и очень легко воспламеняется, поэтому использовать его для освещения нельзя. Лишь в небольших количествах он применялся для химической чистки тканей.

Долгое время бензин считался вредным и опасным «отбросом». А производство его поневоле увеличивалось: поскольку требовалось всё больше керосина, добыча нефти росла из года в год. Так, в 1865 г. в России было добыто всего около 1 млн. пудов нефти, в 1880 г. — уже 31 млн., в 1895 г. — более 350 млн. Примерно та же динамика
наблюдалась в США, которые наряду с Россией были в те времена главным поставщиком нефтяных продуктов в мире.

Избавлялись от бензина кто как мог. В XIX в. ещё не существовало строгих законов об охране окружающей среды, поэтому некоторые промышленники пытались сливать бензин в реки или в море. Это очень опасно: в отличие от нефти, летучий бензин мог легко загореться и на поверхности воды. Выкапывать для его слива глубокие траншеи или ямы казалось дорого. Оставалось одно — сжигать. Поэтому вблизи нефтеперерабатывающих заводов днём и ночью полыхали бензиновые пожары. В одном только городе Грозном в 1902 г. сожгли около 70 тыс. тонн бензина!

Однако вскоре нашёлся достойный потребитель бензина — автомобиль, и к 1910 г. бензин превратился в наиболее важный продукт переработки нефти. Керосин же постепенно становился ненужным отходом: спрос на него уменьшался по мере распространения электрического освещения. Спустя ещё несколько лет объём производства бензина стал отставать от спроса на него, и цена топлива начала быстро расти. Например, в Америке она поднялась с
10 центов за галлон (3,8 л) в 1910 г. до 30 центов в 1913 г. Разразился первый бензиновый кризис. В 1913 г., после того как разработали промышленный метод крекинга нефти, кризис был преодолён. Патент на это изобретение получил американский химик Уильям Бёртон.

Бёртон с коллегами начал изучать возможности увеличения выхода бензи-



Пожар на нефтяных промыслах. Баку. 1909 г.

Первые промышленные установки каталитического риформинга появились в конце 40-х гг. в США. В них использовали катализаторы, состоящие из оксидов молибдена и алюминия. Сейчас применяются катализаторы, содержащие платину, а процесс получил название платформинга. Хотя платина стоит недёшево, все расходы компенсируются высоким выходом ароматических соединений; кроме того, платиновый катализатор стабильнее прочих.

НЕФТЬ — ХИМИЧЕСКАЯ СОКРОВИЩНИЦА

Искать новые процессы переработки нефти заставляла не только необходимость улучшения качества бензина. Конечно, нефть — источник энергии,
но она также и кладезь химического сырья для получения органических соединений. И если превращением нефти в бензин, керосин, мазут занималась нефтеперерабатывающая промышленность, то выделение из нефтяных продуктов самых разных веществ стало главной задачей огромной отрасли химической науки и технологии — нефтехимии.

Долгое время органические соединения производили, перерабатывая животные и растительные материалы. Ароматические органические вещества получали из угля; уксусную кислоту, бутадиен, бензол вырабатывали из ацетилена, сам ацетилен — из карбида кальция, а карбид кальция — из природного карбоната кальция. Однако источников сырья было совсем немного, а сами методы не отличались простотой и эффективностью. Между тем для производства красите-

на ещё в 1910 г. Первое время крекингу подвергали пары нефти при атмосферном давлении, но получали низкий выход продукта плохого качества. Дело несколько поправилось, когда газофазный крекинг стали вести в присутствии катализаторов, например хлорида алюминия. Тем не менее два года интенсивной работы не дали желаемых результатов. Тогда крекингу решили подвергнуть жидкую нефть. Бёртон приступал к этому с явной неохотой: для крекинга требовалось нагревать нефть до высоких температур (350—450 °С) под давлением около 5 атм, а это считалось очень опасной операцией.

Опыты на небольшом нефтеперегонном аппарате объёмом 100 галлонов были успешными. Тогда исследования перенесли на установку, рассчитанную на 6 тыс. галлонов. Несовершенства конструкции и материалов не замедлили сказаться: в швах, соединённых заклёпками, нередко образовывались течи. Занятые в испытаниях рабочие при малейшем намёке на неисправность убегали подальше от опасного места. Пришлось потратить значительные усилия на решение проблемы безопасности и улучшение конструкции.

Наконец в 1913 г. был получен бензин не только с хорошим выходом, но и с приемлемой ценой. В 1914 г. Бёртону выдан второй патент на усовершенствование процесса крекинга. Из некоторых

сортов нефти стало возможным получать до 60 % бензина — вдвое больше, чем это удавалось раньше.
К 1915 г. производительность установок Бёртона заметно повлияла на количество производимого в США бензина и его цену. В 1922 г. работало уже 1600 таких установок. Они ежедневно давали 2 млн. галлонов бензина.
Справедливости ради следует отметить, что ещё в 1891 г. российские инженеры В. Г. Шухов и С. Гаврилов запатентовали установку для перегонки нефти с разложением на отдельные фракции под действием давления и высоких температур. Фактически это была первая в мире установка по крекингу жидкой нефти. Однако в то время ещё не возник спрос на продукты, которые могли быть получены с помощью нового способа, и изобретение осталось невостребованным. Неудивительно также, что именно в США — лидере быстро развивавшегося автомобилестроения — производство бензина новым
способом сразу поставили на поток. В СССР первая промышленная установка крекинга нефти была запушена лишь в 1929 г. в городе Баку. Приоритет Шухова, почти на четверть века опередившего американцев в изобретении установки для крекинга, был признан в 1922 г. Верховным судом США, когда разбиралась тяжба между двумя американскими компаниями, претендовавшими на первенство в этом вопросе.
Сейчас о том патенте Шухова знают только специалисты. А широкую известность Владимиру Григорьевичу Шухову, почётному члену Академии наук СССР, Герою Труда, принесли другие работы. В 1896 г. он получил патент (как тогда говорили — привилегию) на конструкцию башни в виде гиперболоида, которая сочетала прочность с лёгкостью и простотой сооружения. В стране возвели много таких башен, в том числе водонапорных. Самая известная — башня в Москве на улице Шаболовке высотой 148,3 м. Она была сооружена в 1921 г. и использовалась для трансляции радиопередач, а с 1945 г. стала телевизионной. С тех пор миллионы жителей нашей страны смотрят телепередачи «с Шаболовки».
лей, растворителей, лекарств, резины, мыла требовалось всё больше сырья, и дать его могла только нефть.
Любопытна история возникновения первых нефтехимических производств. Необходимо было найти применение побочным продуктам термического крекинга — пропилену и этилену, которые попросту выбрасывались в атмосферу или сжигались. Вот из такого пропилена американская компания «Стэндард Ойл» в 1920 г. стала производить изопропиловый спирт $CH_3CH(OH)CH_3$, используемый как органический растворитель. Он и оказался первым нефтехимическим продуктом.
А первое производство, основанное на этилене, появилось в 1923 г. Тогда другая американская компания, «Юнион Карбайд», начала выпускать такие растворители, как этилен-гликоль $HOCH_2CH_2OH$ и дихлорэтан
CH_2ClCH_2Cl, а несколько лет спустя -этиленхлоргидрин $HOCH_2CH_9Cl$ и из него — оксид этилена $CH_2(O)CH_2$, исходный продукт в синтезе полиэтиленоксида $(—OCH_2CH_2—)_n$.
Продукты различных процессов нефтепереработки стали отличным сырьём для современного промышленного органического синтеза. Ассортимент продукции на основе углеводородов огромен: мономеры для производства синтетических волокон, каучука, пластмасс, моющие средства, растворители, взрывчатые вещества, средства защиты растений от вредителей, лекарственные препараты и многое, многое другое, без чего просто немыслима жизнь современного человека.
* * *
Основная масса нефти (более 90%) расходуется в виде топлива и только

около 10% идёт на химическую переработку. А ведь запасы её не столь уж велики. В общем объёме углеродсодержащего промышленного сырья, включая природный газ и каменный уголь, «чёрное

золото» занимает всего лишь 3%. Поэтому в XXI в. перед химиками-технологами стоит задача расширить применение нефти как
источника химического сырья, а не топлива. Замена там, где это возможно, горючего, производимого из нефти, газом или углём — один из способов отказаться от неразумного использования драгоценной жидкости. Как тут не вспомнить слова Д. И. Менделеева: «Нефть — не топливо. Топить можно и ассигнациями!».

БЕСЦЕННОЕ ТОПЛИВО

Топливо для современной цивилизации — всё равно что пища для живого организма. Исторически первым видом топлива была древесина, которую лишь в XVIII в. начал вытеснять каменный уголь. Эра использования нефтепродуктов в качестве моторного топлива наступила в конце XIX в., после того как в 1876 г. немецкий инженер Николаус Август Отто (1832—1891) изобрёл первый двигатель внутреннего сгорания. А в 1883 г. другой немецкий инженер, Готлиб Даймлер (1834—1900), придумал карбюратор — специальное устройство для смешивания топлива с воздухом перед подачей в двигатель. В результате был создан лёгкий быстроходный двигатель на бензине. В 1897 г. Рудольф Дизель (1858—1913) создал двигатель, названный его именем. В 1939 г. в Германии изобретён турбореактивный двигатель, открывший новую эру в истории авиации.

ОКТАНОВОЕ
И ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛА

Из-за принципиально разного устройства двигателей Даймлера и Дизеля к бензину и дизельному топливу предъявляются прямо противоположные требования.

В двигателе внутреннего сгорания с принудительным поджигом смесь топлива и воздуха в цилиндре при сжатии не должна самовоспламеняться. Если же это случится, возникает *детонация.*

Впервые устойчивость бензинов к детонации была исследована в 1921 г. американским инженером Г. Рикардо. Он предложил первую шкалу детонационной стойкости бензинов.

В начале 30-х гг. из-за высокой стойкости к детонации за стандарт был выбран изооктан (2,2,4-триме-тилпентан). Это соединение смешивали в самых разных соотношениях с гептаном нормального строения (он весьма склонен к детонации), и у каждого образца определяли детонационную стойкость. *Октановое число* данного сорта бензина численно равно содержанию (в объёмных процентах) изооктана в его смеси с «-гептаном, при котором эта смесь эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытания. Октановое число может превышать 100 (если бензин ещё более стоек к детонации, чем чистый изооктан).



Старинный автомобиль. 10-е гг. XX в.

*Детонация — это взрывное воспламенение топлива, которое проявляет себя в виде характерного звука и приводит к быстрому износу двигателя. При детонации фронт пламени распространяется со скоростью 2—2,5 км/с, тогда как при нормальном сгорании топлива в цилиндре скорость составляет лишь 15—60 м/с.

Если для бензина важно, чтобы он не воспламенялся в смеси с воздухом даже при высокой степени сжатия, то для дизельного топлива, напротив, необходимо, чтобы оно самопроизвольно воспламенялось в цилиндре. Для характеристики способности разных сортов дизельного топлива к

воспламенению принято использовать *цетановое число.* Его определяют, сравнивая способность к воспламенению данного топлива и смеси углеводорода цетана (гексадекана $C_{16}H_{34}$ $t_{кип}$=287 °C) с α-метилнафталином (жидкость с $t_{кип}$=245 °C).

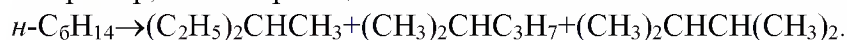
Цетановое число соответствует процентному содержанию цетана в смеси: чем оно выше, тем легче топливо самовоспламеняется при сжатии.

Чем больше в топливе неразветвлённых насыщенных углеводородов и чем меньше разветвлённых и ароматических, тем выше способность к самовоспламенению и детонации.

Бензобаки автомобилей заправляют смесью бензиновых фракций, выделенных в различных процессах переработки нефти. Базовые компоненты бензина, помимо бензина прямой перегонки, — это фракции, полученные в результате процессов каталитического и термического крекинга и риформинга (см. статью «Нефть. Метаморфозы»). Октановые числа этих фракций, как правило, не превышают 90.

Поэтому в состав автомобильного бензина включают также высокооктановые компоненты, которые получают в ходе специальных промышленных реакций.

Например, в такой реакции октановое число смеси меняется от 70— 75 до 92:


н-$C_6H_{14} \rightarrow (C_2H_5)_2CHCH_3 + (CH_3)_2CHC_3H_7 + (CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$.

Удлинение углеводородной цепи позволяет увеличить октановое число до 105.

Смешение всех этих компонентов позволяет получить бензин с необходимым октановым числом.

В ПОГОНЕ ЗА ИДЕАЛОМ. ЦЕЛЬ — КАЧЕСТВО+ДЕШЕВИЗНА

Проблему увеличения октанового числа бензинов можно решить с помощью специальных добавок (их называют антидетонационными присадками). Так, добавление 0,82 г тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ к 1 кг изооктана увеличивает октановое число бензина до 110. Огромный недостаток данной присадки *(этиловой жидкости)* заключается в том, что при её сгорании образуются высокотоксичные соединения свинца, большая часть которых с выхлопными газами выбрасывается в атмосферу. Из-за этого во многих странах запрещено применять тетраэтилсвинец.

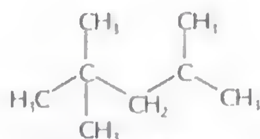
Сейчас основными добавками, увеличивающими октановое число бензинов, служат кислородсодержащие соединения — этиловый спирт, *трет*-бутиловый спирт $(CH_3)_3COH$, метил-*трет*- бутиловый эфир $(CH_3)_3COCH_3$, метил-*трет*-амиловый эфир $C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$. Октановые числа этих соединений высоки (например, у $(CH_3)_3COCH_3$ оно равно 120), а токсичность их, а также продуктов их сгорания (вода и углекислый газ) низка.

ТРЕБОВАНИЯ К ТОПЛИВАМ

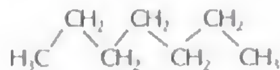
Помимо октанового числа, которое должно соответствовать классу двигателя, к топливу предъявляется ещё несколько важных требований. Прежде всего это его фракционный состав — содержание в бензине отдельных фракций с различными температурами кипения. От фракционного состава зависят условия пуска

ОКТАНОВЫЕ ЧИСЛА РАЗЛИЧНЫХ БЕНЗИНОВ

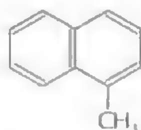
Бензин прямой гонки	40—70
Бензин термического крекинга	70—75
Бензин каталитического крекинга	80—90
Бензин риформинга	80—90



2,2,4-Триметилпентан
(октановое число 100).



н-Гептан
(октановое число 0).



α-Метилнафталин.

*Этиловая жидкость — раствор тетраэтилсвинца в этилбромиде C_2H_5Br. При её сгорании свинец переходит в летучий бромид PbBr2 ($t_{пл}$=370 °C, $t_{кип}$=893 °C).

**Определить, есть ли в бензине тетраэтилсвинец, можно с помощью качественной реакции, носящей имя Кимштедта. Несколько капель бензина наносят на фильтровальную бумагу и высушивают. При обработке сероводородом или сульфидом аммония образуется сульфид свинца, и на фильтровальной бумаге появляется интенсивная тёмная окраска.

КАК ФРАНЦУЗСКИЙ ХИМИК ПОМОГ СОЮЗНИКАМ ВЫИГРАТЬ ВОЙНУ

Вторую мировую войну ещё называют «войной моторов». Моторы — это танки, самоходные пушки, самолёты. Для них необходимо топливо, и определённую роль в поражении Германии и её союзников сыграла нехватка горючего. Малоизвестно, но не менее важно и то, что страны антигитлеровской коалиции располагали лучшим по качеству бензином. Так, октановое число их авиационных бензинов было не менее 100, тогда как у противников оно не превышало 87—90.

Хотя разница может показаться небольшой, лётчики оценили её в полной мере: высокооктановое топливо позволило на 30 % увеличить мощность двигателя при взлёте и наборе высоты; на 20 % снизить расход горючего и на столько же увеличить дальность полёта; на 25 % повысить полезную нагрузку (а это бомбы, снаряды, дополнительное вооружение), на 10% увеличить максимальную скорость и на 12% — высоту полёта. Как отмечал английский министр Дэвид Ллойд Джордж, его страна не смогла бы выиграть в 1940 г. воздушную «битву за Британию», если бы у английских лётчиков не было бензина марки 100.

Массовое производство такого топлива началось в конце 30-х гг. XX в. в США, когда промышленность перешла на процесс переработки нефти, открытый Эженом Гудри. Он родился в 1892 г. близ Парижа, в 1911 г. освоил специальность инженера-механика. У Гудри было хобби — мотогонки, так что он знал толк в качественном бензине.

Гудри успешно начал исследования по каталитическому крекингу нефти при высокой температуре. Ему удалось решить проблему, с которой сталкивались другие химики. Дело в том, что помимо основной «работы» — расщепления длинных углеводородных цепей на более короткие и изменения их строения (процесс изомеризации) — катализаторы способствуют также протеканию побочных процессов, в результате которых образуется свободный углерод в виде мелкодисперсного порошка — сажи.

Этим катализаторы сами себя губят: сажа, отлагаясь тонким слоем на их поверхности, постепенно снижает активность катализаторов вплоть до полного выхода их из строя. Гудри предложил периодически вдувать в реактор воздух, который «выжигает» сажу с катализатора.

В 1930 г. Гудри переехал в США. Для продолжения исследований и налаживания крупномасштабного производства нужны были деньги, и немалые. Однако большинство ведущих американских нефтяных компаний отнеслись к предложению Гудри с полнейшим равнодушием. С трудностями по внедрению новых научно-технических разработок, как видим, сталкиваются не только наши изобретатели. Гудри всё же достиг соглашения с компанией «Вакуум Ойл» о совместной разработке процессов каталитического крекинга. Первые опыты были обнадёживающими. В результате Гудри, его французские партнёры и компания «Вакуум Ойл» образовали новую корпорацию, названную по имени изобретателя «Гудри-Процесс».

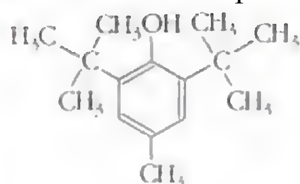
Гудри довольно быстро истратил выделенные ему почти 6 млн. долларов. Для

двигателя, длительность прогрева, полнота сгорания топлива.

При промышленном выпуске бензинов в них растворяют газообразные линейные и разветвлённые бутаны, которые не только обладают высокими октановыми числами, но и характеризуются высоким давлением насыщенных паров.

Ещё одно требование — химическая стабильность. Для увеличения

стабильности в бензин при хранении добавляют специальные соединения — антиоксиданты. Их действие основано на замедлении процессов окисления за счёт превращения активных радикалов в малоактивные. Примером может служить 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезол:



При отрыве активным радикалом атома водорода от ОН-группы образуется неактивный радикал, прерывающий цепную реакцию окисления.

Сравните дорогие духи с их сложным неповторимым ароматом и характерно пахнущую маслянистую желтова-



продолжения экспериментов необходимо было искать новые источники финансирования. В 1933 г. Гудри подписал соглашение с компанией «Сан Ойл» и более двух лет работал совместно с её инженерами; было истрачено более 2 млн. долларов, но не зря. В июне 1936 г. начала действовать полупромышленная установка, производившая 2 тыс. баррелей в сутки («баррель» по-английски — «бочка»; а так как бочки, которыми когда-то измеряли жидкие и сыпучие продукты, были разными, разными оказались и баррели; особый баррель для сырой нефти и нефтепродуктов равен 159 л в Британии и 139 л в США).

Особенностью опытной установки Гудри был полунепрерывный цикл: она состояла из нескольких реакторов, и пока одни действовали, другие продувались воздухом для восстановления (регенерации) катализатора. Успешная работа установки позволила уже через десять месяцев ввести в действие полномасштабный завод мощностью 15 тыс. баррелей бензина в сутки. Это был настоящий успех: другие компании тоже стали внедрять на своих предприятиях такие

же установки, и в 1939 г., в канун Второй мировой войны, их суммарная производительность достигла 220 тыс. баррелей в сутки. В 1940 г. Гудри удалось существенно улучшить работу реакторов, заменив природные глины на более производительный синтетический алюмосиликатный катализатор. В итоге «бензин Гудри» имел октановое число 82, а лучшие аппараты других компаний — не более 72. И именно бензин, получаемый на установках Гудри, стал основой для производства в широких масштабах нового высококачественного топлива с неслыханным для того времени октановым числом — 100 и выше. Но этот бензин был в то время весьма дефицитным. Его получали, добавляя специальные дорогие компоненты — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, изооктан, изопентан и другие — к авиационному бензину (который в свою очередь вырабатывали из ограниченных по объёму высококачественных нефтей). Метод же, предложенный Гудри, позволял вдвое снизить количество дорогих добавок, необходимых для получения «бензина-100». И уже в 1941—1942 гг. установки, работающие на основе процесса Гудри, давали 90% всего авиационного бензина стран антигитлеровской коалиции, а к 1944 г. их производительность была доведена до максимума — 373 тыс. баррелей в сутки.

Заслуги Гудри достойно оценило американское правительство: вскоре после вступления США в войну он получил американское гражданство. Это означает, что большой вклад в обороноспособность США был сделан иностранным подданным!

После войны Гудри сосредоточился на проблемах охраны окружающей среды, борьбы с загрязнением воздуха выхлопными газами двигателей. Этим он занимался до конца жизни, которая оборвалась в 1962 г. Гудри предложил дожигать топливо в двигателях внутреннего сгорания, чтобы снизить выброс в атмосферу несгоревших углеводородов. Он разработал метод каталитического производства бутадиена для получения синтетического каучука, сделал ряд других изобретений. «Мистер Катализ» — так окрестили Гудри журналисты, посвятившие ему немало публикаций.



Завод «Бутилкаучук». Тобольск.

тую жидкость, заливаемую в баки автомобилей на бензоколонках. На первый взгляд может показаться, что парфюмерный шедевр — это кропотливая филигранная работа, а бензин — всего

лишь продукт крупнотоннажного химического производства. На самом же деле по сложности композиция обыкновенного бензина может потягаться с хорошими духами, а требования, предъявляемые современным

ТОКСИЧНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ БЕНЗИНА

Вещество	Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/м³
Насыщенные углеводороды	300
Толуол	50
Этилбензол	50
Бензол	10
Тетраэтилсвинец	0,005

обществом к качеству, экономичности, экологической чистоте топлива, стимулируют работу сотен химических лабораторий по всему миру. Настоящие исполины мировой нефтехимической промышленности — «Бритиш Петролеум», «Шелл», «Шеврон» — ежегодно тратят миллионы долларов на разработку более совершенных, безопасных для природы антидетонационных присадок, на поиск новых уникальных композиций топлива. А поскольку не за горами тот день, когда нефтяные запасы Земли истощатся, перед химиками стоит фантастическая по своей сложности задача — как с умом истратить то, что есть, а потом найти, чем это можно заменить.

ГИГАНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО МИРА — ПОЛИМЕРЫ

Среди изобилия самых разнообразных по строению и свойствам органических соединений есть особый класс — *полимеры* (от *греч.* «поли» — «много» и «мерос» — «часть»). Для этих веществ прежде всего характерна огромная молекулярная масса — от десятков тысяч до миллионов атомных единиц массы, поэтому часто их ещё называют *высокомолекулярными соединениями* (сокращённо ВМС).

К молекулярным гигантам относятся, например, важнейшие природные полимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды), синтетические материалы (полиэтилен, поливинилхлорид, каучук и т. д.). Поэтому ВМС играют важную роль и в биологических процессах, и в практической деятельности человека.

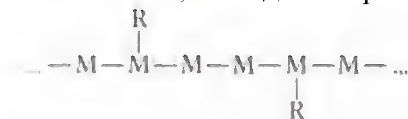
Органические полимеры построены из элементарных звеньев — многократно повторяющихся и связанных между собой остатков молекул *низкомолекулярных веществ (мономеров).* Длину макромолекул выражают средним числом звеньев мономера, которое называют степенью полимеризации.

Полимеры могут иметь линейное, разветвлённое и сетчатое строение. Если каждое звено мономера условно обозначить буквой М, то макромолекула линейного строения будет выглядеть так:

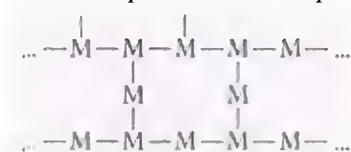


... —М—М—М—М—М—М— ...

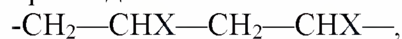
В этом случае каждое из элементарных звеньев связано только с двумя соседними и образует неразветвлённую цепь. Основная цепь макромолекулы может иметь короткие ответвления, и тогда построенные по такому типу полимеры будут разветвлёнными:



В сетчатых (сшитых) полимерах длинные линейные цепи связаны друг с другом в единую сетку более короткими поперечными цепями:

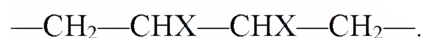


Если молекула мономера несимметрична (CH_2=CH—X, где X — заместитель), могут образовываться и регулярные, и нерегулярные полимеры. В регулярном полимере происходит присоединение либо «голова к хвосту»:



-CH_2—CHX—CH_2—CHX—,

либо «голова к голове»:

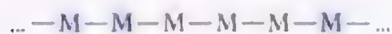


—CH_2—CHX—CHX—CH_2—.

Макромолекулы полимеров могут быть построены из остатков разных мономеров; ВМС такого типа называются *сополимерами*. При этом в зависимости от способа чередования различных звеньев они также быва-

ют регулярного и нерегулярного строения:





По своему происхождению все ВМС делятся на природные — биополимеры (например, крахмал и целлюлоза) и синтетические (полиэтилен, полистирол и др.).

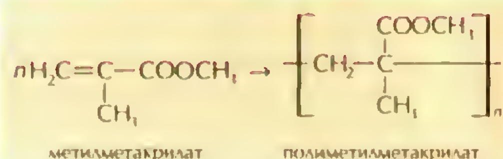
Природные полимеры синтезируются клетками растительных и животных организмов, а синтетические человек научился получать из продуктов переработки природного газа, нефти, каменного угля.

Полимеры могут быть кристаллическими или аморфными. Для кристаллизации высокомолекулярных веществ необходимо упорядоченное строение достаточно длинных участков молекулярной цепи.

Высокомолекулярные соединения не имеют чёткой температуры плавления. При нагревании многие полимеры не плавятся, а лишь размягчаются, что позволяет формовать из них изделия методами пластической деформации — прессованием, выдавливанием, литьём. Такие полимеры называют пластическими массами (пластмассами, пластиками). У пластмасс низкая плотность, они легче самых лёгких металлов (магния, алюминия) и потому считаются ценными конструкционными материалами. По прочности некоторые пластики превосходят чугун и алюминий, а по химической стойкости — почти все металлы. Они могут быть устойчивы к действию воды и кислорода, кислот и щелочей.

МОЖЕТ ЛИ СТЕКЛО БЫТЬ ОРГАНИЧЕСКИМ

С древнейших времён человеку было известно стекло — твёрдый прозрачный термостойкий материал. К сожалению, оно очень хрупкое — все хорошо знают, как легко бьётся стеклянная посуда. И только в XX в. развитие химии полимеров позволило получить пластмассу, по свойствам похожую на неорганическое стекло, — полиметилметакрилат (ПММА). Это высокомолекулярное соединение образуется в результате радикальной полимеризации мономера — метилового эфира метакриловой кислоты:

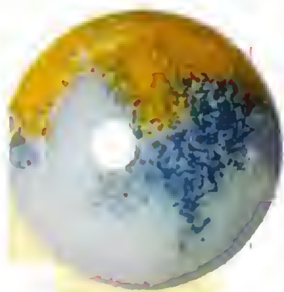


В макромолекулах ПММА к атому углерода присоединено два заместителя — полярная сложноэфирная и метильная группы. Силы притяжения между молекулами полимера чрезвычайно велики, и потому ПММА — один из самых жёстких пластиков: его можно пилить и обрабатывать на токарном станке.

Этот бесцветный прозрачный полимер при температуре более 110 °C размягчается и переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому ПММА легко перерабатывается в различные изделия формованием и литьём под давлением. Полиметилметакрилат — один из наиболее термостойких полимеров: он начинает разлагаться только при температуре свыше 300 °C.

Лёгкие прозрачные листы, изготовленные из ПММА, а также ряда других полимеров (полистирола, поликарбоната и т. п.) химики-технологи назвали органическим стеклом (сокращённо — оргстекло или плексиглас). Главное достоинство этого материала — его высокая прочность. Она превосходит прочность обычного (силикатного) стекла в десятки раз: предметам из органического стекла не страшны удары. В отличие от обычного стекла, оргстекло хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи, необходимые растениям, и именно его предпочтительнее использовать для остекления теплиц. Однако такое стекло уступает обычному в твёрдости (острые предметы оставляют на нём царапины) и химической стойкости.

Благодаря уникальным свойствам оргстекло прочно обосновалось в промышленности и в быту, потеснив в некоторых областях силикатное стекло. Оно широко применяется в военной технике, авиации, различных измерительных приборах, часовых механизмах. Этот материал оказался удобным и для изготовления светильников, реклам, дорожных знаков и безосколочного стекла «триплекс». А поскольку оргстекло практически безвредно для человеческого организма, оно нашло применение в качестве материала для зубных протезов и контактных линз. Так вот и сбылась многовековая мечта ремесленников-стекольщиков и химиков-технологов: получено лёгкое, прочное, небьющееся стекло — стекло из органических соединений.

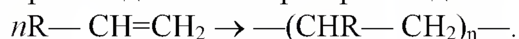


Полиметилметакрилат.

Обычно пластмассы — диэлектрики (не проводят электрический ток), и отдельные их сорта известны как лучшие изоляционные материалы из всех используемых в современной технике.

ЧТО ТАКОЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
И КАК ОНА ПРОИСХОДИТ

Одним из важных химических свойств непредельных углеводородов — алкенов и диенов — является способность их молекул соединяться друг с другом в длинные цепи. Этот процесс происходит за счёт раскрытия двойных связей и называется *полимеризацией:*



nR— CH=CH_2 → —(CHR— CH_2)$_n$—.

Полимеризация непредельных соединений в зависимости от механизма может быть радикальной или ионной. Радикальную полимеризацию вызывают вещества (они называются инициаторами), которые при нагревании распадаются на свободные радикалы (см. статью «Сумасшедшие реакции»). Присоединяясь к молекуле мономера, они порождают новый радикал — прообраз будущей макромолекулы полимера. Эта частица способна захватывать всё новые и новые молекулы, постепенно превращаясь в гигантский радикал.

Радикальными инициаторами могут служить органические пероксиды R—O—O—R', азосоединения

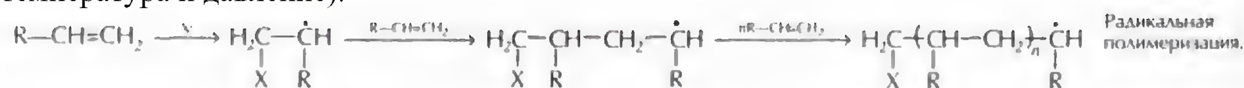
R—N=N—R', кислород. Радикальную полимеризацию вызывают ультрафиолетовое и γ-излучение.
Обрыв быстро растущей цепи происходит при взаимодействии макрорадикала с молекулой, способной превратиться в неактивный или малоактивный радикал. Это позволяет при проведении полимеризации использовать вещества, регулирующие рост цепи.

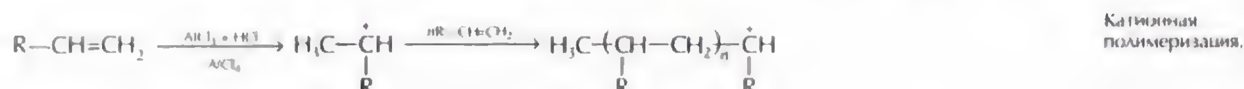
Ионная полимеризация начинается с образования из молекул мономера реакционноспособных ионов; соответственно такой процесс может быть катионным или анионным. Катионную полимеризацию проводят при очень низких температурах в присутствии неорганической кислоты, хлорида алюминия или бора. При этом промежуточной частицей будет макрокатион.

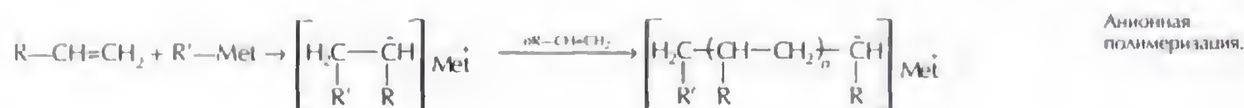
Если происходит захват растущим катионом аниона или образуется концевая двойная связь, то цепь обрывается.

Катализаторы анионной полимеризации — щелочные металлы, их амиды, металлоорганические соединения; они превращают мономеры в анионы, из которых получаются макромолекулы полимера.

Мономеры сильно отличаются по своей способности к полимеризации. Одни полимеризуются сами даже при хранении на воздухе (например, стирол); для других требуются радикальные инициаторы, для третьих — дорогие экзотические катализаторы или очень жёсткие условия (высокие температура и давление).





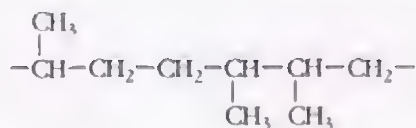


ПОЛИЭТИЛЕН И ЕГО СЕМЕЙСТВО

Родоначальник ряда алкенов — этилен оказался для химиков «крепким орешком» — вплоть до 1933 г. учёным не удавалось его полимеризовать.

Первой была открыта радикальная полимеризация этилена и, как это часто бывает, обнаружили её случайно. В 1933 г., проводя эксперименты по получению стирола из смеси бензола с этиленом при высоком давлении, исследователи выделили из продуктов реакции вязкую прозрачную массу — первый образец полиэтилена. Через четыре года, в 1937 г., английские химики разработали первый промышленный способ производства полиэтилена, а в 1946 г. начался выпуск полиэтиленовых бутылок.

Для осуществления радикальной полимеризации этилена в качестве инициатора используется кислород. Смесь этилена с кислородом, в которой содержание кислорода составляет 0,01 %, нагревают до 200 °С под давлением 1000 атм., при этом получается полиэтилен высокого давления:



Макромолекулы такого полимера имеют много разветвлений в цепи, и потому материал характеризуется малой степенью кристалличности и невысокой прочностью.

В 1954 г. Карл Циглер и Джулио Натта открыли новый металлоорганический катализатор, благодаря чему им удалось осуществить ионную полимеризацию полиэтилена при атмосферном давлении и температуре 60 °С (о катализаторе Циглера — Натты см. статью «Элементоорганическая химия. Углерод + ...»).

Полимеризацию этилена при низком давлении часто проводят в смеси с высшими алкенами: бутеном-1; гексеном-1; 4-метилпентеном-1 и др. У полиэтилена этого вида в молекулах очень мало разветвлений, он

САМЫЙ СТОЙКИЙ, САМЫЙ ПРОЧНЫЙ. ТЕФЛОН

Ближайшие родственники полиэтилена, сходные с ним по строению, подчас сильно отличаются от него по свойствам и приятно удивляют учёных новыми ценными качествами.

Если заменить все атомы водорода в молекуле этилена на атомы фтора, то этилен превратится в тетрафторэтилен, полимеризацией которого химики-технологи получили первую фторсодержашую пластмассу (фторопласт): $n\mathrm{CF_2{=}CF_2} \rightarrow (\mathrm{—CF_2—CF_2—})_n$.

Политетрафторэтилен, названный впоследствии тефлоном, по многим механическим, физическим, химическим свойствам, как оказалось, превосходит не только полиэтилен, но и все остальные известные полимеры. Этот материал безразличен к действию любых растворителей и имеет необычно высокую температуру размягчения, равную 327 °С. А разложение тефлона начинается при рекордной для полимеров температуре — 425 °С!

Тефлон обладает непревзойдённой химической стойкостью: он совершенно не горит, на него не действуют концентрированные кислоты и щёлочи, даже таким химическим агрессорам, как галогены, царская водка и фтороводородная кислота, тефлон «не по зубам». Недаром его образно назвали «алмазным сердцем в шкуре носорога».

Этот замечательный материал незаменим при изготовлении химической аппаратуры для агрессивных сред, негорючей электроизоляции, а также подшипников и деталей, не требующих смазки. А ещё тефлоновой плёнкой покрывают металлическую посуду и гладящую поверхность утюгов. В сковороде с таким покрытием никогда не пригорит еда, а к утюгу ничего не прилипнет. Так что благородный и невозмутимый тефлон по праву считается пластмассой будущего.



Выдув полиэтиленовой плёнки.



Волокно из полипропилена.



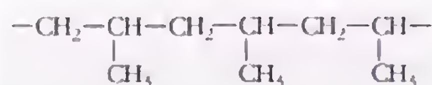
Поливинилхлорид.

регулярный, кристаллический и прочный.

Прослеживается любопытная закономерность: при высоком давлении образуется полиэтилен низкой плотности и прочности, а при низком — наоборот. Ещё одно отличие: у полиэтилена низкого давления большая степень полимеризации: она достигает 300 000; а у полиэтилена высокого давления — 50 000.

Полиэтилен — один из самых распространённых синтетических полимеров. Это и всем известная полиэтиленовая плёнка — прекрасный упаковочный материал, и не поддающиеся коррозии полиэтиленовые трубы, и лёгкая, удобная в обращении посуда.

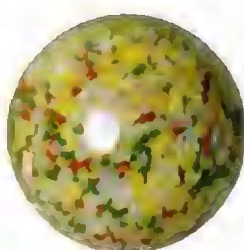
Ближайший гомолог этилена — пропилен. В 1955—1956 гг. Джулио Натте удалось получить полипропилен регулярного строения методом ионной полимеризации, используя комплексный катализатор на основе триэтилалюминия $(C_2H_5)_3Al$ и тетрахлорида титана $TiCl_4$.



Этот родственник полиэтилена обладает ценными свойствами: у него высокая температура размягчения (около 170 °С), повышенные жёсткость и прочность по сравнению с полиэтиленом. Благодаря этим свойствам, а также доступности исходного мономера, полипропилен применяют при изготовлении трубопроводов, химической аппаратуры и различных предметов домашнего обихода.



Полиэтилен

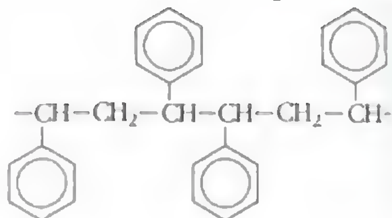


Полипропилен.

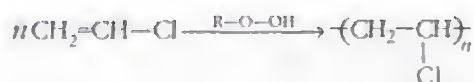


Полистирол.

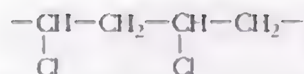
При замещении одного из атомов водорода в молекуле этилена на бензольное ядро образуется новая «заготовка» для получения полимеров — винилбензол (стирол) CH_2=CH—C_6H_5.
Радикальная полимеризация стирола приводит к образованию нерегулярного полистирола:



В таком полимере нерегулярные макромолекулы, содержащие объёмные неполярные заместители, не могут образовывать кристаллы. Поэтому полистирол легко плавится и растворяется во многих органических жидкостях, а при комнатной температуре находится в аморфном состоянии. При 100 °С полистирол размягчается, а при 185 °С — превращается в вязкую жидкость.
Полистирол получил широкое распространение из-за своей дешевизны и лёгкости обработки. Однако есть у него один серьёзный недостаток — это очень непрочный и хрупкий материал, в чём может убедиться каждый, наступив на корпус шариковой ручки. Прозрачные корпуса авторучек, коробки для кассет и лазерных дисков, детские игрушки, сувениры и другие предметы, для которых не требуется высокой прочности материала, — все они изготовлены из полистирола.
При замене в этилене атома водорода на хлор образуется ещё один мономер — винилхлорид CH_2=CH—Cl. Впервые его полимеризацию осуществил в 1872 г. немецкий химик Эйген Бауман (1846 — 1896). Заслугой этого исследователя стала разработка способа радикальной полимеризации винилхлорида в присутствии органических пероксидов:



При этом получается регулярный полимер, образованию которого способствует высокая полярность молекулы винилхлорида — в процессе полимеризации ей выгодно подойти к растущему концу макромолекулы только одной стороной:



Активное практическое использование поливинилхлорида (сокращённо ПВХ) началось сравнительно недавно — только с середины XX в. Проблема была в том, что чистый ПВХ обладает многими недостатками. При комнатной температуре он очень хрупок и неэластичен. Кроме того, его трудно растворить или расплавить, а это сильно затрудняет переработку полимера. В 30-х гг. учёным удалось найти специальные вещества — стабилизаторы, увеличивающие стойкость ПВХ к действию тепла и света. Новый материал — пластифицированный поливинилхлорид получил широкое распространение. Сейчас из него делают изоляцию для электрических проводов — здесь он вытеснил более горючую и менее химически стойкую резину. Дождевые плащи, игрушки, паркетные плитки, один из видов искусственной кожи — вот далеко не полный список предметов повседневного обихода, сделанных из «старейшего» полимера — ПВХ.



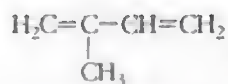
Полистирол.



Изделия из полипропилена.

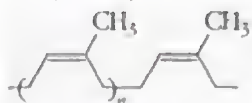
КАУЧУК, РЕЗИНА И ДРУГИЕ

Помимо высокомолекулярных веществ семейства полиэтилена существует огромный класс полимеров, получаемых из сопряжённых диенов: бутадиена-1,3; 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) и их аналогов.





В результате полимеризации этих непредельных углеводородов образуются высокомолекулярные вещества, называемые каучуками:





Природный каучук стал известен в Европе ещё в конце XV в. Первыми из европейцев его увидели участники второго путешествия Христофора Колумба в Америку (1493—1496 гг.). Тогда они узнали, что американские

индейцы получают «слёзы дерева» (на их языке «кау» означало «дерево», а «учу» — «течь», «плакать») из млечного сока тропического растения гевея и используют его для изготовления обуви, мячей, небьющейся посуды. Однако в Европе в течение долгого времени экзотический материал не находил никакого применения. Только в 1823 г. шотландский изобретатель Чарлз Макинтош (1766—1843) предложил пропитывать ткань смесью каучука с органическим растворителем. В результате был получен непромокаемый материал. Макинтош первым организовал производство таких тканей и пошив из них дождевых плащей. Правда, у этих плащей были весьма неприятные недостатки — они прилипали к телу в жаркую погоду и трескались в холодную.
В 1834 г. американский изобретатель Чарлз Гудьир (1800—1860) предложил вводить в каучук оксиды магния и кальция, а в 1839 г. изучил действие нагрева на смесь сырого каучука с оксидом свинца и серы. Полученный в результате новый материал назвали резиной (от *греч.* «резина» — «смола»), а процесс превращения каучука в резину при нагревании с серой — вулканизацией (по имени римского бога огня Вулкана).
Резина, в отличие от каучука, представляет собой сшитый полимер. Однако благодаря большому расстоянию между сшивками макромолекулы не теряют способности выпрямляться при растяжении и сворачиваться в клубки после снятия механической нагрузки. С другой стороны, сшивки не дают резине плавиться при нагревании и кристаллизоваться при охлаждении. Таким образом, резина, находясь в аморфном состоянии, сохраняет свои механические свойства в более широком диапазоне температур, чем каучук.
С развитием автомобилестроения в конце XIX в. резко возрос спрос на автомобильные шины, и резина, сочетающая эластичность с высокой механической прочностью, оказалась единственным подходящим материалом для их изготовления. Для производства шин с каждым годом требовалось всё больше резины, а следовательно, и натурального каучука. Тогда каучук получали по старинке — из млечного сока гевеи. Основ-



Добыча млечного сока гевеи. Камбоджа.



Образец бутадиенового каучука.



Натуральный латекс и каучук, полученный из него.

*Если в процессе вулканизации к каучуку добавить большое количество серы (32 % по массе), то образуется жёсткий материал — эбонит. Он применяется в качестве изолятора в электротехнике.



Сергей Васильевич Лебедев.

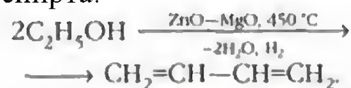
ными поставщиками этого ценного природного полимера были тропические страны — Бразилия, английские и французские колонии в Юго-Восточной Азии. Для получения 1000 т растительного полимера необходимо было обработать 3 млн. каучуконосных деревьев и затратить на это в течение года труд 5,5 тыс. человек.

Таким образом, необходимый для изготовления резины натуральный каучук был достаточно дорогим и дефицитным материалом. По этой причине в первой половине XX в. химики настойчиво искали вещества, способные заменить каучук и синтезируемые из доступных дешёвых соединений.

Первой страной, освоившей промышленное производство синтетического каучука, стал Советский Союз. В конце 20-х гг. русский химик Сергей Васильевич Лебедев (1874— 1934) занялся проблемой полимеризации бутадиена-1,3. Учёный и его коллеги нашли подходящий катализатор — им оказался металлический натрий. И в 1927 г. исследователь, проведя ионную каталитическую полимеризацию, получил первые образцы синтетического натрий-бутадиенового каучука:



Лебедев и его группа разработали также дешёвый способ получения бутадиена-1,3 из этилового спирта:



$$2C_2H_5OH \xrightarrow[-2H_2O,\ H_2]{ZnO-MgO,\ 450\ ^\circ C} CH_2{=}CH-CH{=}CH_2.$$

Промышленное производство бутадиенового каучука было налажено в 1932 г., когда вступили в строй опытные заводы в Ярославле и Воронеже.

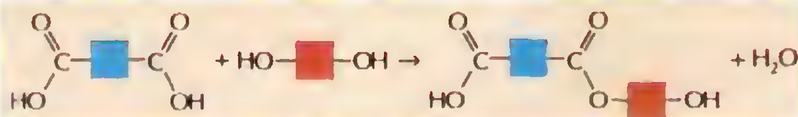
В 1935 г. наступила новая эра в производстве синтетических каучуков —



Первая опытная лабораторная печь С. В. Лебедева.

ЧТО ТАКОЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Образование макромолекул полимеров из мономеров возможно не только путём полимеризации, которая характерна для соединений с кратными связями. Есть ещё один процесс, приводящий к получению полимеров, — поликонденсация. Если при полимеризации превращение мономера в полимер происходит без выделения каких-либо соединений, то реакция поликонденсации состоит во взаимодействии функциональных групп молекул мономеров и сопровождается выделением воды, аммиака или хлороводорода, например:

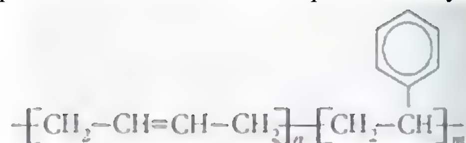




Реклама резиновых галош. Рига. 1910 г.

их стали делать из сополимеров, получаемых радикальной полимеризацией 1,3-бутадиена в присутствии стирола, акрилонитрила и других соединений. Сополимеры бутадиена начали быстро вытеснять другие каучуки в производстве автомобильных шин.

Наибольшее распространение в этой области имеет бутадиен-стирольный каучук — продукт радикальной сополимеризации бутадиена и стирола:



«ВОЛШЕБНАЯ РЕЗИНКА»

Расширение тел при нагревании — факт общеизвестный: увеличиваются в объёме и газы, и жидкости, и твёрдые тела. Правда, если температура изменяется всего на несколько десятков градусов, у твёрдых тел эффект почти незаметен. А вот про высокомолекулярные соединения — полимеры этого уже не скажешь. Только не про любые, а про высокоэластичные, да ещё растянутые.

В 1805 г. английский учёный Джон Гух обнаружил поразительную вещь: растянутый жгут из полосок натурального каучука становился короче при нагревании и длиннее при охлаждении! Через полвека его соотечественник Джеймс Прескотт Джоуль, проведя тщательные измерения, подтвердил наблюдения своего предшественника. В научной литературе это явление называется эффектом Гуха —Джоуля.

Опыт Гуха легко воспроизвести. К подвешенной на штативе резиновой ленте (чем длиннее и эластичнее, тем лучше) привязывают гирю, которая её, естественно, растянет. Если теперь обдувать ленту горячим воздухом (например, из фена) или поливать горячей водой, она сократится, причём довольно сильно. И наоборот, при охлаждении лента растянется, а гиря опустится. Если проделать то же самое с нерастянутой лентой, будем наблюдать обычное для твёрдых тел незначительное увеличение размеров при нагреваний и такое же слабое сжатие при охлаждении.

Чем же отличается растянутая резиновая лента от просто лежащей? Формально эффект Гуха — Джоуля можно пояснить на основе принципа Ле Шателье: любое воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к изменениям, которые как бы противодействуют внешним силам. В данном случае воздействие извне — нагревание или охлаждение. Если быстро и сильно растянуть эластичный резиновый бинт, он слегка нагреется (это можно ощутить, прикоснувшись к нему губами). Если же через некоторое время, когда бинт примет комнатную температуру, резко снять нагрузку, то, сократившись, резина станет холоднее, чем была. В соответствии с принципом Ле Шателье при нагревании растянутой резиновой ленты в ней должны начаться процессы, которые будут стремиться её охладить. А охлаждение, как показывает опыт,

происходит именно при сокращении ленты. И наоборот, при охлаждении растянутой резины в ней идут процессы, приводящие к выделению теплоты, поэтому лента ещё сильнее растягивается.
Подобное объяснение, как и любое объяснение с позиций термодинамики, — формальное. Оно ничего не говорит о том, что творится «внутри» ленты — на молекулярном уровне. Оказывается, растяжение и сокращение ленты (при постоянной температуре) не приводят к изменению её внутренней энергии, а все процессы в ней связаны с изменением энтропии (см. статью «Быть или не быть реакции? Химическая термодинамика»). Вероятно, проще всего объяснить суть явления на примере одной полимерной молекулы. А начать лучше с ещё более простой аналогии —длинной верёвки.
Очевидно, что, если верёвку растянуть во всю длину, сложить змейкой или свернуть в тугой клубок, её внутренняя энергия в любом из этих состояний будет одинаковой. Энтропия же, т. е. мера беспорядочности, минимальна, когда верёвка вытянута в струнку (ведь такое положение одно-единственное), и максимальна, когда расстояние между её концами равно $\sqrt{l}$, где l — длина верёвки. Можно доказать, что наиболее вероятно состояние, когда расстояние между концами верёвки равно $\sqrt{l}$.
Молекула полимера отличается от верёвки тем, что она, словно встревоженная змея, постоянно находится в движении: каждый фрагмент этой молекулы испытывает различные колебания, и они тем интенсивнее, чем выше температура. Внутренняя же энергия молекулы, как и верёвки, не зависит от её формы. Если концы «живой» молекулы

Он широко применяется в производстве резины для легковых автомобилей, однако шины для грузовиков и самолётов по-прежнему делают из натурального или синтетического полиизопренового каучука.
В 1953 г. благодаря открытию катализаторов Циглера — Натты учёным всё-таки удалось получить регулярные полибутадиен и полиизопрен, которые по прочности и эластичности превосходили все известные к тому времени синтетические каучуки.
Вскоре выяснилось, что по составу и строению макромолекул регулярный полиизопрен тождествен натуральному каучуку, и химики реализовали свою давнюю мечту — получать



Автомобильная выставка. Шины. Москва. 1908 г.

полимера не закреплены, то наиболее вероятное расстояние между ними (когда энтропия максимальна) равно $\sqrt{l}$. Если бы можно было взяться за концы такой молекулы, мы бы почувствовали непрерывные толчки, причём хаотичные, без выраженного направления, равномерно распределённые во все стороны. Если теперь резко растянуть молекулу, то отдельные её фрагменты начнут колебаться с большей частотой — молекула «нагреется». (Аналогичный эффект можно наблюдать, раскрутив скакалку, а потом резко потянув в стороны её ручки.) С точки зрения

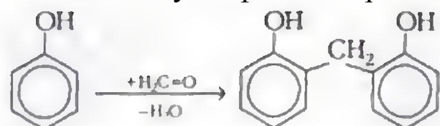
термодинамики произошло вот что: работа, которую затратили на растяжение молекулы, пошла на увеличение её внутренней энергии.
Если удерживать молекулу в растянутом состоянии, она скоро «остынет», отдав излишек тепловой энергии «соседям» (например, молекулам воздуха) и «рукам», которые её удерживают. При этом её внутренняя энергия опять станет такой же, как и в исходном состоянии. А энтропия молекулы, очевидно, уменьшится, и это будет чувствоваться по тому, что отдельных толчков, направленных на сближение концов, станет намного больше, чем случайных толчков, способствующих дальнейшему растяжению. Проще говоря, растянутая молекула стремится сжаться. Если её нагреть внешним источником, интенсивность колебаний отдельных фрагментов усилится. Это приведёт к тому, что будут сильнее толчки, приложенные к концам молекулы и направленные на их сближение, и если внешняя нагрузка на концы останется прежней, то они сблизятся! И наоборот, если принудительно растянутую молекулу охладить, например «обдувая» её холодным воздухом, то приложенные к её концам толчки станут реже и слабее, так что при неизменной нагрузке молекула растянется.
Но вот растянутая молекула приняла температуру окружающей среды. Если теперь снять нагрузку, т. е. позволить концам молекулы сблизиться (они снова окажутся на наиболее вероятном расстоянии $\sqrt{l}$), колебания отдельных её фрагментов станут менее интенсивными: молекула «остыла», её температура понизилась. На языке термодинамики это означает, что молекула совершила работу за счёт своей внутренней энергии. Через некоторое время она примет температуру окружения.
Резина — полимер, находящийся в высокоэластичном состоянии: длинные цепи из атомов углерода (слегка скреплённые «мостиками» из атомов серы) в ней беспорядочно перепутаны. Но ведут они себя в совокупности примерно так же, как и наша одиночная молекула, т. е. при растяжении хаотично свёрнутые цепи вытягиваются преимущественно в одном направлении, а при снятии нагрузки восстанавливается исходное состояние с максимальной энтропией. Таким образом, изменение энтропии служит основной «движущей силой» эффекта Гуха — Джоуля.
В этом отношении имеется определённое сходство между поведением высокоэластичной резины и идеального газа. При быстром сжатии газа вся затраченная работа пойдёт на увеличение его внутренней энергии, т. е. температуры. Когда сжатый газ остынет, внутренняя энергия вернётся к прежнему уровню. Если же позволить сжатому газу расширяться, он совершит работу, а его температура на некоторое время понизится.
На эффекте Гуха — Джоуля основан интересный опыт. У колеса наподобие велосипедного вместо металлических спиц натягивают резиновые жгуты и подвешивают колесо в вертикальном положении так, чтобы оно могло вращаться с малым трением. При одинаковом натяжении жгутов втулка расположится точно в центре колеса. Если теперь обдувать горячим воздухом какой-то участок колеса, резиновые жгуты в этом месте сократятся и подтянут к себе втулку. Центр тяжести колеса сместится, и оно повернётся: нагретая часть пойдёт вверх, и действию струи горячего воздуха подвергнутся следующие жгуты. В результате колесо будет непрерывно вращаться.

SILLY PUTTY — «ДУРАЦКАЯ ЗАМАЗКА»
На Международной химической выставке в Москве (1965 г.) в павильоне американской фирмы «Дженерал Электрик» демонстрировалось необычное вещество. С виду оно напоминало оконную замазку или жёсткий пластилин: его можно было мять в руках (правда, довольно медленно), лепить из него разные фигурки. В общем, на первый взгляд вроде бы ничего особенного. Однако если из этой замазки слепить шар и бросить его на каменный пол, то он не прилипнет к нему, как пластилиновый, а высоко подскочит! Если шарик смять, медленно растянуть в длинную ленту, а потом резко дёрнуть за концы, она с треском порвётся. Если же по шарику стукнуть молотком, он, как стеклянный, разобьётся на мелкие осколки, которые снова легко слепить в комок.

Когда американские химики впервые синтезировали это вещество, они рассчитывали получить новый полимер с ценными свойствами, а вышло невесть что — какая-то дурацкая замазка. Так её и назвали, решив, что единственное достойное для неё место — магазин детских игрушек.
Как же вещество может одновременно проявлять столь различные свойства? Казалось бы, текучесть и упругость полностью исключают друг друга,
так что всегда можно сказать, является ли данное тело твёрдым веществом или жидкостью. Оказывается, не всегда. Конкретный тому пример — «дурацкая замазка» (другое название — «прыгающая замазка»). И он далеко не единственный. Впервые предположение о том, что могут существовать тела, которые являются текучими и упругими одновременно, и что чёткой границы между жидкостью и твёрдым телом не бывает, высказал в XIX в. английский физик Джеймс Кларк Максвелл (1831—1879). Тогда это вызвало огромное удивление.
На самом деле ничего странного здесь нет. Ведь и обычная вода, если по ней ударить с большой скоростью, не успеет отреагировать на воздействие и будет сопротивляться ему, как твёрдое тело (в этом может убедиться каждый, если неудачно плюхнется с берега в воду животом или же просто стукнет ладонью по поверхности воды). Это свойство жидкости можно проверить и более безопасным способом: если по вытекающей из трубки струе вязкой жидкости сильно ударить молотком, струя поведёт себя как хрупкое тело и разобьётся на осколки с острыми краями (это можно зафиксировать с помощью скоростной кинокамеры или фотоаппарата с малым временем выдержки).
С другой стороны, твёрдая смола или битум под нагрузкой медленно текут, как
очень вязкая жидкость. Значит, всё дело в соотношении между временем воздействия на вещество и временем, которое требуется молекулам, чтобы отреагировать на внешнее воздействие. Среднее время, необходимое молекуле жидкости для перемещения под внешней нагрузкой, называется временем релаксации. Когда время воздействия значительно меньше времени релаксации и частицы не успевают должным образом перестроиться, «поддаваясь» внешней силе, происходит разрыв химических связей между молекулами (или даже внутри них). Время релаксации может изменяться в очень широких пределах — от тысячных долей секунды до многих веков и даже тысячелетий.
Особый интерес представляет случай, когда время релаксации не слишком мало (как у воды) и не слишком велико (как у твёрдой смолы), т. е. измеряется секундами или десятыми долями секунды. Именно это наблюдается у «дурацкой замазки». Кроме того, будучи полимерным веществом, она обладает ещё и эластичными свойствами. Они проявляются особенно заметно, когда длительность воздействия примерно равна времени релаксации. Последнее сильно зависит от температуры (в этом нетрудно удостовериться, понаблюдав за асфальтом на дороге зимой и жарким летом). Только при комнатной температуре «дурацкая замаз-
в промышленном масштабе каучук гевеи.
Синтетические каучуки в значительной степени вытеснили натуральный каучук; например, в 1985 г. в мире было произведено 12 млн. тонн синтетического каучука и только 4 млн. тонн натурального.
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ
В обычной жизни смолой называют густую тягучую жидкость, выступающую из надреза в коре сосны, ели и некоторых других деревьев. Раньше,
когда не было синтетических смол, люди использовали только природные. Многие из них, например канифоль (от названия древнегреческого города Колофона в Малой Азии), копал (ископаемая смола), янтарь, натуральный каучук, имеют растительное происхождение, однако есть и такие смолы, которые производятся животными — в частности, шеллак. Раньше природный шеллак был практически незаменимым материалом: из него делали граммофонные пластинки и другие предметы быта, а его спиртовой раствор использовали в качестве лака для дерева. Шеллак стоил очень дорого: европейцам приходилось завозить его из далёких

ка» проявляет все три свойства: при медленном воздействии она ведёт себя как очень вязкая жидкость, при более быстром — как резина, а при очень резком — как хрупкое твёрдое тело.
С химической точки зрения необычное вещество представляет собой кремнийорганический полимер, содержащий от 0,5 до 7,5 % бора, и называется полидиметилборасилоксаном. Подобно силиконовым каучукам, полимер построен из диметилсилоксановых цепочек $(—(CH_3)_2Si—O—)_n$. Кроме них в полимере имеются борсодержащие группы —O—B—O—, которые связывают между собой силоксановые цепи. Молекулярная масса полимера может изменяться от нескольких сотен до десятков тысяч, а консистенция — от почти жидкой до почти твёрдой. Если цепи не очень длинные, полимер уже при комнатной температуре медленно растекается по твёрдой поверхности. С увеличением длины цепей вещество постепенно твердеет, улучшается и его «прыгучесть»: некоторые сорта «прыгающей замазки» подскакивают после свободного падения на твёрдую поверхность почти до исходной высоты. Это свойство позволяет, например, изготовлять из «дурацкой замазки» мячи для игры в гольф.
Заметная упругость многих полимерных жидкостей проявляется ещё в
одном необычном опыте. Если наклонить стакан с такой вязкой жидкостью, она начнёт медленно переливаться через край, постепенно заполняя подставленный снизу сосуд. Если теперь, сохраняя непрерывность струи, вернуть стакан в исходное положение, жидкость будет продолжать перетекать в нижний сосуд, пока её в стакане практически не останется! Очевидно, что с водой такой фокус не пройдёт: её струя немедленно прервётся.
Для того чтобы провести подобные опыты в домашних условиях, не обязательно синтезировать кремнийорганический полимер. «Интересное» время релаксации имеют сгущённое молоко, некоторые сорта мёда и шампуней, резиновый клей средней густоты. Его можно переливать из стакана в стакан, как обычную жидкость. И в то же время струю этой жидкости можно в буквальном смысле слова разрезать ножницами (только их надо предварительно смазать жиром, иначе клей к ним прилипнет). После разрезания нижняя часть струи быстро упадёт в сосуд, в который клей переливают, а верхняя, проявляя упругие свойства, подскочит и вернётся в стакан, из которого она только что вылилась.
Любопытный опыт можно провести с шампунем подходящей густоты. Если выливать его тонкой струйкой в маленькое блюдечко, то струя через некоторое
время начнёт укладываться поверх горки шампуня петлями, как будто это не жидкость, а верёвка. И хотя «верёвка» постепенно расплывается, легко заметить, как её петли время от времени забавно прыгают во все стороны (а иногда даже вверх). Значит, и у шампуня есть свойства резины!
Опыт же с «прыгающей замазкой» можно проделать с помощью обычного силикатного клея (это водный раствор силиката натрия) и этилового спирта. В небольшую чашечку наливают примерно 10 мл клея и медленно, непрерывно помешивая, добавляют равный объём спирта. Вскоре жидкость застывает в студнеобразную массу; из неё надо слепить шарик и промыть его водой (руки и особенно посуду потом нужно тщательно очистить от клея).
Полученная эластичная разновидность силикагеля (он имеет состав $SiO_2 \cdot nH_2O$) обладает всеми свойствами «прыгающей замазки». При медленном приложении силы вещество ведёт себя как очень вязкая жидкость, похожая на холодный пластилин: шарик можно разминать руками, а если его положить на твёрдую поверхность, он постепенно растечётся. От твёрдой поверхности он отскакивает не хуже резинового, а при сильном ударе рассыпается. К сожалению, со временем шарик высыхает, становится хрупким и теряет эти свойства.
южных стран — Индии и Индокитая. Процесс получения шеллака из природного сырья был очень долгим и трудоёмким. Все эти причины заставили химиков в конце XIX в. заняться поисками материала, который смог бы заменить шеллак. И такой материал удалось найти. Им стала фенолформальдегидная смола — синтетическая смола, получаемая нагреванием смеси фенола с формальдегидом.

Реакция образования фенолформальдегидной смолы впервые была описана немецким учёным Адольфом Байером в 1872 г. В результате этой реакции молекулы формальдегида связывают между собой молекулы фенола, при этом выделяется молекула воды:



Формальдегид способен взаимодействовать с молекулами фенола по *орто*- и *пара*-положениям с образованием сетчатого полимера.

Главным недостатком первой синтетической смолы была хрупкость. Кроме того, её синтез проводили при довольно высокой температуре (140—180 °С), и образующаяся вода



Фенолформальдегидные смолы.

599



Получение фенолформальдегидной смолы.



Изделия из фенолформальдегидной смолы.



Производство стеклоткани.

выделялась в виде пара. Это приводило к возникновению вздутий и пустот. Решение всех проблем одним из первых нашёл американский химик Лео Хендрик Бакеланд (1863—1944). В период с 1905 по 1909 г. он обнаружил, что хрупкость полимера можно понизить, если в реакционную смесь перед затвердеванием добавить 40— 60% древесной муки. Впоследствии древесную муку и другие не растворимые в получаемом полимере твёрдые вещества, улучшающие его свойства, стали называть наполнителями. Бакеланд установил, что если синтез проводить при повышенном давлении, то даже при температуре реакционной

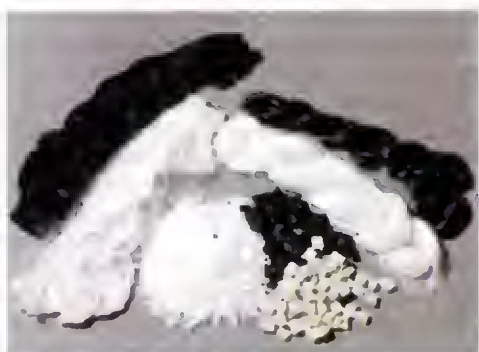
смеси выше 100 °С вода остаётся жидкостью и образуется прочная, не содержащая пустот смола. Полученный по такой технологии материал называется резолом или бакелитом (в честь первооткрывателя). Бакелит начали производить промышленным способом раньше других синтетических смол — в 1910 г.

Бакелит — материал очень прочный, жёсткий и не проводящий электрический ток, поэтому его используют при изготовлении электроаппаратуры: вилок, розеток, патронов для лампочек.

Если пропитать смолой бумагу, высушить её, собрать в пачку и спрессовать под давлением 10— 15 атм. при температуре 150—160 °С, получится твёрдый гетинакс. При нагревании он не размягчается, а обугливается. Если же вместо бумаги взять ткань, то образуется текстолит (от *лат.* textum — «ткань» и *греч.* «литос» — «камень»). Из гетинакса и текстолита делают, например, платы для электрических и радиоэлектронных устройств.

Для получения текстолита с очень высокой стойкостью к нагреванию берут стеклоткань или асбестовую ткань. Стеклотекстолит и асботекстолит применяют для изготовления теплоизоляционной обшивки ракет.

ПОЛИЭФИРЫ, ПОЛИАМИДЫ И ДРУГИЕ
1
В реакцию поликонденсации кроме фенолов и альдегидов способны вступать карбоновые кислоты и спирты. Если кислота и спирт содержат в своих молекулах по две функциональные группы, то между ними возможна полиэтерификация с образованием макромолекул полиэфира.
Одним из первых начал исследовать такие необычные полимеры американский химик Уоллес Хьюм Карозерс (1896—1937). Однако полученные им полиэфиры слишком легко реагировали с водой и имели низкую температуру плавления, а потому не годились для производства химических волокон.
600

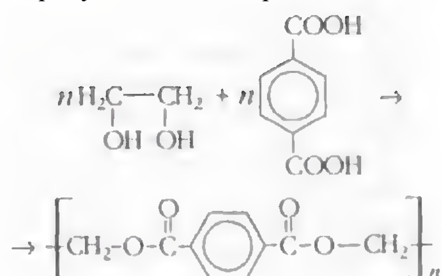


Полидиметилтерефталат и изделия из него.



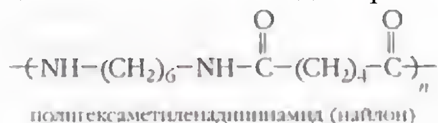
Крашение полиэфирного волокна.

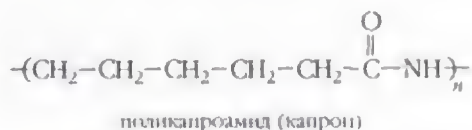
Впоследствии обнаружилось, что при поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой образуется полимер полиэтилентерефталат:

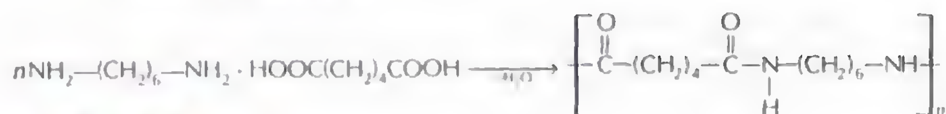


Сейчас этот полимер широко используют для производства небьющихся прозрачных бутылок. Из полиэтилентерефталата можно также сделать волокно, подходящее для изготовления тканей. Волокно из этого полиэфира впервые получили в Англии в 1941 г. и назвали его «терилен» (сокращённое наименование от терефталевой кислоты). В Советском Союзе точно такому же

полиэфиру дали имя «лавсан» (сокращение от Лаборатории высокомолекулярных соединений Академии наук СССР).
Лавсан плавится при температуре 260 °С, не растворяется в воде и органических растворителях. Лавсановую нить получают из расплава, продавливая вязкий полимер через маленькие отверстия — фильеры. Затем волокно растягивают в несколько раз — в результате его прочность увеличивается. Вода, мыло, стиральные порошки на лавсан разрушительно не действуют; кроме того, он несъедобен для моли и стоек к свету.
Смесь лавсановых и хлопковых волокон применяют для изготовления тканей. Такие ткани меньше мнутся и почти не садятся после стирки — одежда из них дольше сохраняет свою форму. Из лавсана делают брезент, гардинные и обивочные ткани, тесьму и ленты, а также кордную нить (от *фр.* corde — «верёвка»), используемую для повышения прочности автомобильных шин.
Ещё большее значение для производства синтетических волокон и тканей имеют полиамиды:











Полиэфирные смолы.



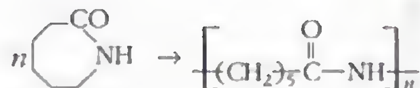
Получение найлона.
601



Капрон.

В 1936 г. Уоллес Хьюм Карозерс, экспериментируя с адипиновой кислотой и гексаметилендиамином, получил так называемую соль АГ: NH_2—$(CH_2)_6$—NH_2•$HOOC(CH_2)_4COOH$. При её нагревании под давлением произошла поликонденсация, продуктом которой оказался первый синтетический полиамид — полигексаметиленадипинамид.

На основе этого полимера в 1939 г. в США было организовано производство первого синтетического волокна — найлона 66. Название произошло от сокращений N. Y. (Нью-Йорк) и Lon. (Лондон); первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, вторая — в дикарбоновой кислоте. В том же году в Германии получили другой полиамид — поликапроамид. Исходным мономером для него послужило циклическое соединение — ε-капролактам (лактам ε-аминокапроновой кислоты), которое подвергали поликонденсации, нагревая под давлением:



ШЁЛК ИЗ ПРОМОКАШКИ

Натуральный шёлк людям «дарит» гусеница тутового шелкопряда. В передней части головы у неё есть две железы, вот они-то и вырабатывают те выделения, которые, застывая, превращаются в шёлковую нить. Гусеница, перед тем как превратиться в куколку, навивает вокруг себя кокон овальной формы длиной до 3,5 см и диаметром до 2 см. Длина содержащейся в нём шёлковой нити доходит до 3500 м. Шёлковая нить очень тонкая (около 0,02 мм — в несколько раз тоньше волоса, 1 г её имеет длину до 3600 м), поэтому перед прядением несколько нитей скручивают в одну.

По химическому составу вещество натурального шёлка — фиброин (от *лат.* fibra — «волокно») соответствует формуле $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Это вещество белковой природы, состоящее главным образом из остатков аминокислот глицина, аланина и тирозина.

В течение многих веков изготовление шёлка — а он появился в Китае в III тысячелетии до н. э. — основывалось исключительно на природном сырье, которое получали в огромных количествах. Так,

в 1900 г. во всём мире было выработано 17 тыс. тонн шёлка, из них более 11 тыс. тонн — в Китае и Японии.
Но несмотря на то что уже в начале XX в. шёлковое производство (в том числе размотка коконов) было в значительной степени механизировано, шёлк оставался достаточно дорогим. В России тогда 1 пуд (16 кг) хорошего сырья
стоил 400 золотых рублей (для сравнения: пуд пшеницы стоил меньше рубля).
Мысль о возможности получения искусственного шёлка впервые высказана в 1 734 г. французским учёным Рене Антуаном Реомюром (1683—1757) в шеститомном труде, посвящённом жизни насекомых. (Сейчас его имя известно в основном благодаря созданной им термометрической шкале Реомюра.) Идея проста: получить раствор шёлкоподобного вещества и вытянуть из него нить, пригодную для ткацкого станка.
Однако на практике это было осуществлено лишь спустя полтора столетия. В 1885 г. французский химик-технолог Луи Шардонне (1839—1924) на собственной фабрике в маленьком городке Безансон организовал производство искусственного волокна — так называемого нитрошёлка. К началу XX в. это предприятие выпускало его уже по 1000 т в год. Исходным материалом служила целлюлоза (клетчатка) — полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$, который действием азотной кислоты превращали в нитрат (нитроцеллюлозу) состава $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. Это вещество хорошо растворяется в смеси спирта и эфира, а из раствора можно вытягивать тонкие нити.
Шардонне продавливал тёплый (для уменьшения вязкости) раствор нитроцеллюлозы через тонкие капиллярные трубочки в холодную воду. Соприкасаясь с водой, он затвердевал, образуя нить, которая автоматически наматывалась на шпулю. Вводя в исходный раствор краситель, сразу получали окрашенный искусственный шёлк. Впоследствии Шардонне применил «сухое прядение»: нить затвердевала не в воде, а в непрерывной струе тёплого воздуха. Это позволяло полностью возвращать в производство спирт и эфир. По патентам Шардонне фабрики искусственного шёлка были построены в разных городах Франции, Германии, Бельгии. Кроме шёлка, из нитрата целлюлозы в смеси с камфорой делали популярную в прошлом пластмассу целлулоид.
Однако нитраты целлюлозы — это очень опасные вещества. Они не только чрезвычайно горючи, но и обладают взрывчатыми свойствами. Достаточно сказать, что в зависимости от числа нитратных групп (величины *x*) получают такие вещества, как коллоксилин ($0,6<x<0,9$) и пироксилин ($x=3$), которые используют в производстве бездымного пороха и динамита. Платье, сшитое из нитроцеллюлозного шёлка, могло сгореть в мгновение ока. Поэтому были изобретены различные способы перевода целлюлозы в раствор без её предварительной обработки азотной кислотой. Так появился медно-аммиачный шёлк, не содержащий ни одного атома меди и ни одной молекулы аммиака!
Научную основу для получения этого вида искусственного шёлка заложили работы швейцарского химика Маттиаса Эдварда Швейцера (1818—1860). За свою короткую жизнь он успел внести заметный вклад в минералогию, неорганическую химию, химию при-

Волокно из этого полимера назвали капроном (по наименованию исходной капроновой кислоты).
Для получения нитей расплав капрона или найлона продавливают через фильеры. После охлаждения нити обязательно вытягивают, чтобы придать им дополнительную прочность.
Синтетические волокна из полиамидов обладают несколькими полезными свойствами. Они прочнее любого природного волокна, не боятся повышенных температур, эластичны и стойки к истиранию. Кроме того,



Бобины с химическим волокном.

родных соединений. Но, конечно, самым известным его открытием стал упоминаемый во всех учебниках неорганической химии реактив Швейцера — гидроксид тетраамминмеди (II) состава $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. В 1856 г. учёный обнаружил, что красивый, тёмно-синий раствор этого комплекса меди проявляет необычные свойства: он даже при комнатной температуре хорошо растворяет бумагу и хлопчатобумажную ткань, шёлк и шерсть, а частично — даже волосы. Однако, к удивлению исследователя, крахмал в синей жидкости не растворялся, хотя было известно, что с химической точки зрения это «близкий родственник» целлюлозы. В 1858 г. французский химик Эжен Пелиго (1811 —1890) нашёл очень простой способ получения реактива Швейцера: он действовал на мелкораздробленную медь при доступе воздуха нашатырным спиртом.

Причина растворения целлюлозы была найдена лишь в 1948 г.: катионы Cu^{2+} образуют в растворе комплексное соединение с анионами $(C_6H_8O_5)^{2-}{}_n$. Эти анионы могут существовать в растворе только в сильнощелочной среде. При подкислении раствора целлюлоза выпадает в осадок:



$$nCu^{2+}+(C_6H_{10}O_5)_n+2nOH^- \leftrightarrow [CuC_6H_8O_5]_n\downarrow+2nH_2O.$$

На основе открытого Швейцером процесса в 1890 г. был разработан метод промышленного производства медно-аммиачного шёлка, а само его производство наладили в Германии в 1896 г. Это вещество относится к искусственным волокнам, созданным на основе природного полимера — целлюлозы. Выпускают медно-аммиачный шёлк и сейчас, хотя и в небольших масштабах. Зато процесс его изготовления можно легко воспроизвести в любом химическом кружке.

Для подобного опыта понадобится прежде всего малахит. Конечно, речь идёт не о природном самоцвете, а об искусственно созданном веществе того же состава — основном карбонате меди $(CuOH)_2CO_3$. Его зелёный осадок получается при сливании растворов $CuSO_4$ и Na_2CO_3. Примерно 2 г осадка растворяют в 20 мл концентрированного раствора аммиака. В полученный тёмно-синий раствор вносят небольшими порциями кусочки аптечной ваты или белой фильтровальной бумаги (промокашки) до получения вязкой жидкости, которая называется прядильным раствором. Если отлить немного такого раствора в пробирку и подкислить разбавленной соляной кислотой, то выпадут белые хлопья чистой целлюлозы. Опыт Швейцера воспроизведён!

Но, конечно, намного интереснее получить настоящую нить. Аля этого набирают прядильный раствор в медицинский шприц и медленно выдавливают его через иглу в 10-процентный раствор серной кислоты. Образовавшуюся нить надо ухватить пинцетом и, протянув её через раствор кислоты, вывести в стоящий рядом сосуд с водой (оба сосуда должны быть широкими и с низкими стенками). Отмытую от кислоты нить можно намотать на катушку.

Примерно таким же способом вырабатывают искусственный шёлк и в промышленности. Только вместо реактива Швейцера сейчас чаше используют другие растворители, а чистую целлюлозу заменяют на её эфиры с уксусной или с дитиоугольной кислотой HO—CS—SH. В итоге получаются хорошо всем известные ацетатные и вискозные волокна.



Искусственный шёлк.



Ацетатное волокно.

603



Лавсан.



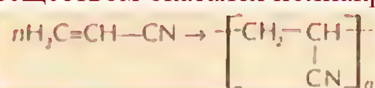
Крошка капрона
и капроновое волокно.

такие волокна можно красить в любой цвет, добавляя к расплавленному полимеру краситель.

Нити найлона и капрона во многом напоминают природный шёлк. Эти волокна применяют для изготовления парашютных тканей, канатов, верёвок, сетей, чулочных и трикотажных изделий.
Полимеры и получаемые на их основе пластмассы, волокна и другие синтетические материалы постепенно вытесняют природные, в том числе даже металлы. Сегодня полимеры широко используются в новейших областях техники — атомной энергетике, электронике, ракетной технике и самолётостроении. Наконец, они прочно вошли в наш быт. Посуда, отделочные и упаковочные материалы, лаки и краски, синтетические ткани и одежда из них, игрушки, спортивный инвентарь — вот далеко не полный перечень изделий из полимеров,

ВОЛОКНО ИЗ АЦЕТИЛЕНА. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Благодаря развитию современного химического производства люди научились получать из простых органических веществ самые необычные материалы. Ещё 100 лет назад никто и не догадывался, что горючий газ ацетилен когда-нибудь путём двух химических превращений удастся перевоплотить в полимер, из которого можно сделать прочное синтетическое волокно. Таким высокомолекулярным веществом оказался полиакрилонитрил — продукт полимеризации акрилонитрила:



$$nH_2C{=}CH{-}CN \rightarrow [-CH_2{-}CH(CN)-]_n$$

Акрилонитрил в свою очередь получается в результате присоединения к ацетилену циановодорода:



$$HC{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{CuCN} H_2C{=}CH{-}CN.$$

Волокно из полиакрилонитрила обладает массой достоинств: оно очень устойчиво к свету и сырости и при растяжении изделий становится гораздо прочнее за счёт ориентации молекул в одном направлении. Именно поэтому его широко применяют для изготовления тентов, парусов, флагов и т. д. Одежда из чистого полиакрилонитрила или из его смеси с природными полимерами быстро высыхает, не теряя формы, так что из этого материала делают тонкие ткани для купальных костюмов.



Изделия из полиамидного волокна.

без которых трудно представить себе жизнь современного человека.
Многочисленные виды полимеров и пластмасс были открыты в XX веке, поэтому его по праву можно считать столетием полимеров — «пластмассовым» веком.

«ПЕСТИЦИД» — ЭТО НЕ РУГАТЕЛЬСТВО!

Потребность в пестицидах возникла в ту давнюю пору, когда родилось сельское хозяйство. Как только человек приручил животных, стал выращивать растения и строить постоянные жилища, появились и организмы, конкурирующие с людьми за пищу и жизненное пространство — вредители. Это насекомые и грызуны, уничтожающие урожай, растения-сорняки, а также непрошеные «домашние животные» — мухи, тараканы, жучки-древоточцы, моль и клещи.

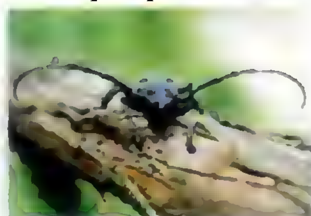
Печально знамениты и колорадский жук — картофельный вредитель, и капустницы, и тля... Считается, что сорняки, насекомые, грибковые и вирусные заболевания уничтожают около половины мирового урожая.
Как же люди боролись с этим бедствием? Гомер упоминает «божественное и очищающее» окуривание серой, отгоняющей вредных насекомых. Диоксид серы SO_2, образующийся при её горении, видимо, и был одним из первых *пестицидов (*от *лат.* pestis — «зараза» и caedo — «убиваю»), т. е. веществ, уничтожающих вредителей. Советы по использованию различных веществ для борьбы с вредителями и болезнями растений приводили в своих трудах древнегреческий философ Демокрит и Плиний Старший. Издавна известно, что некоторые *растения, например отдельные* виды ромашки, ядовиты для насекомых и в то же время безвредны для человека. Их широко использовали в качестве природных пестицидов. В XIX в. стали применять соединения мышьяка и ртути, правда крайне ограниченно, ведь эти вещества опасны не только для вредителей, но и для человека.
В XX столетии появились синтетические пестициды, и сейчас в мире постоянно используется около 500 различных средств борьбы с вредителями. Пестициды разделяют по их назначению. *Инсектициды* (от *лат.* insectum — «насекомое») убивают насекомых, *фунгициды* (от *лат.* fungus — «гриб») — грибы, *гербициды* (от *лат.* herba — «трава») — сорняки и ненужные растения и т. д.
История широкого применения синтетических органических пестицидов началась в 1939 г., когда швейцарский химик Пауль Герман Мюллер (1899—1965) открыл поистине уникальные инсектицидные свойства ДДТ, который высокотоксичен против всех видов насекомых, необычайно устойчив к воздействию окружающей среды и сравнительно малоядовит для человека и других теплокровных. ДДТ спас миллионы человеческих жизней: с его помощью уничтожали насекомых — переносчиков таких болезней, как малярия, тиф и т, п. Неудивительно, что этот и другие хлорорганические инсектициды и гербициды получили широкое распространение. А Мюллер в 1948 г. был удостоен за



Нашествия саранчи, губившей посевы, всегда считались страшным бедствием. Саранча описана ещё в Библии как ужасная кара, посланная Господом.



Фитофтора томатов.

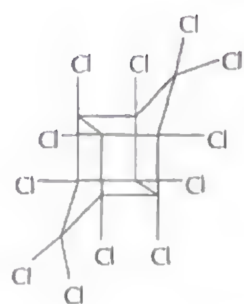


Жук короед.

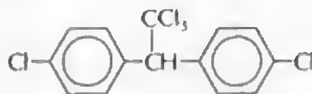
* ДДТ — сокращение *от* старого названия этого соединения — дихлордифенилтрихлорметилметан; по общепринятой в настоящее время номенклатуре ИЮПАК оно именуется 1,1,1-трихлор-2,2-ди(n-хлорфенил)этан.

605

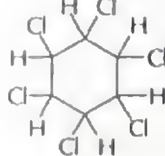
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ



Мирекс — средство против муравьёв.



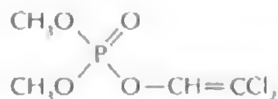
ДДТ — инсектицид широкого спектра действия.



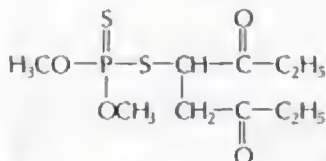
Линдан (один из восьми изомеров гексахлорциклогексана) эффективен против вредителей посевов хлопка, риса, разрушителей древесины.

В большинстве стран применение хлорорганических пестицидов запрещено или сильно ограничено.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ



Дихлофос — средство против домашних насекомых.



Карбофос уничтожает вредителей фруктовых деревьев и овощных культур, а также комаров.

Эти и подобные им соединения высокотоксичны не только для насекомых, но и для теплокровных животных и человека.

своё открытие Нобелевской премии по физиологии и медицине.

Попадая в окружающую среду, хлорорганические инсектициды не разлагаются в течение десятков лет. Казалось бы, такая устойчивость полезна. На обработанном болоте малярийные комары не скоро появятся вновь. Однако несколько десятилетий использования этих средств обернулись тяжёлыми последствиями для окружающей среды. Ведь они попадают в водоёмы, в Мировой океан и распространяются по всей Земле. Эти соединения плохо растворимы в воде, зато хорошо — в жировых тканях животных, где они и задерживаются. Их концентрация в теле рыбы намного выше, чем в воде, в которой она обитает, а в теле водоплавающей птицы, питающейся рыбой, — может быть уже в миллион раз больше по сравнению с той же водой. ДДТ был найден даже в Антарктиде — в печени пингвинов. Концентрируясь в живых организмах, хлорорганические пестициды с пищей могут попадать в организм человека и других животных в опасных для здоровья и жизни количествах. Повышенное содержание ДДТ в рыбе послужило причиной гибели целых популяций водоплавающих птиц. Поэтому сейчас в большинстве стран мира производить и использовать хлорорганические инсектициды запрещено.

На смену хлорорганическим пестицидам пришли другие вещества. Некоторые из них, например фосфорорганические соединения, ядовиты не только для насекомых, но также для теплокровных животных и человека. «Близкие родственники» популярных инсектицидов карбофоса и дихлофоса до недавнего времени состояли на вооружении армий многих стран как химическое оружие. Ежегодно в мире около миллиона человек подвергаются отравлению пестицидами.

Арсенал пестицидов приходится постоянно обновлять. Конечно, это в первую очередь связано со стремлением синтезировать как можно более безопасные для людей и окружающей среды препараты. Однако есть и другая причина. После нескольких обработок пестицидом он теряет свою эффективность, и происходит «взрыв» численности вредителей. У комнатных мух, например, устойчивость к ДДТ появилась уже на второй год после начала его применения. Причина в том, что выживают самые не-



Инсектициды, направленные на уничтожение саранчи, распыляют над полями с вертолётов.

восприимчивые к пестициду вредители, которые дают такое же потомство.

Как же поступать дальше? Выпускать всё более и более сильные ядохимикаты и выращивать всё более жизнестойких вредителей? А почему бы не обратиться «за советом» к самой природе? Разработка новых средств борьбы с вредителями идёт по нескольким направлениям. Учёные выделяют пестициды растительного и животного происхождения и создают их синтетические аналоги. Так, на основе соединений, содержащихся в пиретруме (ромашке), появился целый класс инсектицидов — пиретроидов. Есть и другой путь. Насекомые обладают удивительным свойством: они умеют общаться с помощью веществ, выделяемых во внешнюю среду, — *феромонов* (от *греч.* «ферейн» — «переносить» и «норман» — «возбуждать»). Химики-органики научились синтезировать различные феромоны. Вместо инсектицидов применяют репелленты (от *лат.* repellentis —

«отталкивающий», «отвращающий») — феромоны, отпугивающие насекомых, и аттрактанты (от *лат.* attraho — «притягиваю к себе»), которые привлекают насекомых в ловушку.

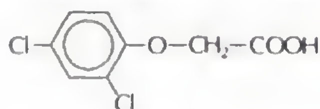
Нельзя забывать и про биологические методы борьбы с вредителями. Это использование естественных врагов (в случае необходимости их заселяют на поле) и выведение генетически устойчивых к вредителям сортов сельскохозяйственных культур. К тому же вредители наиболее опасны для ослабленных растений и животных, следовательно, правильный, грамотный уход за ними уменьшит необходимость использования пестицидов. А чистота в доме оберегает от таких «квартирантов», как мухи и тараканы, не менее эффективно, чем красивый флакон с ядовитым содержимым.



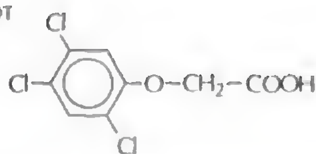


Ко многим инсектицидам насекомые достаточно быстро привыкают, и поэтому химикам приходится изобретать всё новые и новые средства борьбы с вредителями.

ПРОИЗВОДНЫЕ ХЛОРФЕНОКСИКИСЛОТ

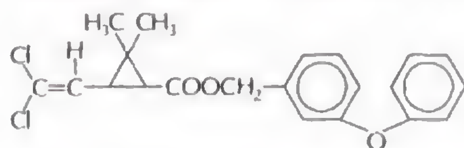


2,4-D (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота).



2,4,5-T (2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота).

2,4-D и 2,4,5-T — *гербициды, применяемые для уничтожения растительности, в частности сорняков.* Содержат примеси чрезвычайно токсичных диоксинов, поэтому в ряде стран их производство запрещено. *Во время войны во Вьетнаме американские военные* использовали эти вещества как дефолианты — средства, вызывающие опадение листвы. *Их распыляли с самолётов над джунглями, чтобы обнаружить вьетнамских партизан.*



Перметрин.

Пиретроиды — синтетические аналоги пиретринов (природных инсектицидов пиретрума). Эффективны в очень небольших количествах, достаточно быстро разлагаются в природных условиях. Широко используются для обработки садов. Ими пропитывают шерстяные изделия для защиты от моли. Мировое производство пиретроидов быстро растёт. Они намного менее токсичны по сравнению с фосфорорганическими соединениями, однако известны случаи заболеваний, связанных с отравлением пиретроидами.

ФЕРОМОНЫ

Люди для обмена информацией используют речь. Животные тоже многое могут передать друг другу с помощью звуков. Однако это не единственный способ общения. Собака на прогулке обнюхивает каждое дерево — она получает сообщения от других собак и оставляет свои. Железы внутренней секреции животных выделяют феромоны — вещества, которые служат специально для передачи информации особям своего вида.

Наибольшее значение феромоны играют в жизни насекомых. У них существует развитая химическая «речь». Известны феромоны самого разного действия. Это, например, половые аттрактанты — вещества, привлекающие самцов к самке. Муравей, попавший в беду, выпускает феромон тревоги. Оказавшиеся поблизости муравьи тут же устремляются к нему на помощь, причём сами выпускают такие же феромоны. И очень скоро весь муравейник приходит в боевую готовность. Дорогу к источнику пиши насекомые метят феромонами следа; есть вещества, которые помогают им собираться в большие стаи, и многие другие.

Насекомые обнаруживают удивительную чувствительность к феромонам. Например, самец бабочки тутового шелкопряда улавливает половой феромон при его концентрации в воздухе 10^{-12} мг/л. А рекордсменами среди насекомых, по-видимому, являются тараканы — они способны чувствовать половой феромон в концентрации 10^{-14} мг/л!

Интересно сравнить остроту обоняния насекомых и человека. Изученный в 1996 г. так называемый винный лактон человек может почувствовать при концентрации 10^{-14} г/л.

По своей природе феромоны принадлежат к различным классам органических соединений. Часто встречаются ненасыщенные углеводороды с одной или несколькими двойными связями, ненасыщенные спирты, альдегиды, кислоты и т. д. Биологическая активность сильно зависит от геометрии молекул, как, например, у бомбикола — полового феромона тутового шелкопряда. Это транс-цис-гексадекадиен-10,12-ол-1:

$$HO-(CH_2)_9-CH=CH-CH=CH-C_3H_7$$

Любопытно, что если поменять пространственное расположение заместителей вокруг двойной связи (скажем, взять цис-цис-изомер), вещество уже не будет привлекать бабочек.

Так нужны ли нам пестициды? Да, несомненно, от применения химии в сельском хозяйстве человечество отказаться не может — слишком велики будут потери урожая. Однако использовать эти небезопасные вещества следует разумно и только в тех случаях, когда они действительно необходимы. Иначе из помощника пестицид превратится в коварного врага.

ВСЕ КРАСКИ

«КРАСОЧНЫЕ ЗЕМЛИ»

Во все времена люди по мере возможности старались украсить своё жилище. Эта традиция сложилась ещё в доисторическую эпоху. Первобытные художники оставили на стенах пещер многочисленные изображения животных и сцен из жизни. Самые первые их рисунки выполнены древнейшим красителем — сажей. А уже 30 тыс. лет назад нашим предкам были известны мел и охры. Примерно 6 тыс. лет назад художники начали применять в качестве пигментов малахит, лазурит и киноварь. В V в. до н. э. к ним добавились также свинцовые белила, сурик, глёт.

Первоначально рисунки создавались только с помощью пигментов — мелко истолчённых твёрдых окрашенных веществ. Позднее в их состав стали вводить связующие вещества (кровь животных, яичный желток) — так получили краски. До наших дней дошли изображения, возраст которых исчисляется сотнями, а то и тысячами лет — и всё это благодаря долговечности минеральных красок.

Обширную группу природных пигментов составляют охры (от *греч.* «охрос» — «бледный», «желтоватый»). Это гидратированные оксиды железа ($Fe_2O_3 \cdot H2O$; $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$). При прокаливании охра теряет кристаллизационную воду, и пигмент приобретает красноватый оттенок. В наше время



Наскальный рисунок из пещеры Ласко. Франция.

608



Рисунок акварелью.

охры используются в производстве резины, цемента, бумаги, пластмассы, однако их постепенно вытесняют синтетические жёлтые железооксидные пигменты.

Минералы, содержащие оксиды марганца, имеют коричневый цвет. Такие пигменты называются умброй.

Пигмент тёмно-красного цвета — железный сурик — это оксид железа (III) с примесями силиката алюминия и кварца. Сурик — пигмент универсальный, устойчивый к свету, поэтому он широко используется для окраски деревянных и металлических предметов, а также цемента.

Когда-то на Руси природный минерал синего цвета лазурит (или ляпис-лазурь) $Na_3Ca[AlSiO_4]_3S$ ценился дороже золота. Краску из этого истолчённого в мелкий порошок камня называли ультрамарином. Позднее сплавлением каолина с карбонатом натрия и серой (или сульфатом натрия и углём) стали получать искусственный ультрамарин $Na_8Al_6Si_6O_{24}S$. Другая известная краска синтетического происхождения — «прусская лазурь» $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$, впервые полученная в 1704 г.

В качестве зелёного пигмента долго использовалась так называемая богемская земля — минерал авгит (Ca, Na) (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ti) $[(Si, Al)_2O_6]$. Затем стали готовить краски на основе оксида хрома(Ш) и его гидрата. С открытием в 30-х гг. XX в. фталоцианинов хромовые красители были почти вытеснены ими.

Белые пигменты составляют более 60 % всех современных красящих веществ. Их применяют для изготовления лакокрасочных материалов

не только белого, но и других цветов, а также в производстве пластмасс, бумаги, строительных материалов, керамики и др. В древности широко применялись свинцовые белила — основной карбонат свинца $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. На протяжении многих веков люди ничего не знали о токсичности свинца, поэтому свинцовые белила входили в состав даже некоторых косметических средств. Сейчас свинцовые белила практически полностью заменены диоксидом титана, цинковыми белилами (оксидом цинка), литопоном (смесью сульфида цинка и сульфата бария).

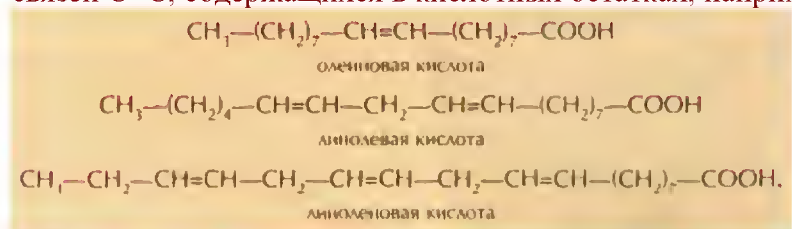
В художественных красках могут использоваться также пигменты, не имеющие широкого распространения из-за высокой стоимости (кобальтовые краски) либо из-за токсичности (например, сульфиды кадмия и ртути). При смешивании пигментов



МАСЛЯНАЯ ЖИВОПИСЬ

Масляная живопись на протяжении нескольких столетий является наиболее распространённой живописной техникой. Маслом писали Рембрандт и Тициан, Репин и Суриков.

Масляную краску готовят, растирая пигмент с льняным маслом, которое вырабатывают из семян льна. Интересно, что не всякое масло подходит для приготовления красок. Секрет этой техники живописи как раз и кроется в особом составе масла: оно состоит из сложных эфиров ненасыщенных кислот — олеиновой, линолевой и линоленовой. На воздухе масло высыхает, так как непредельные кислоты окисляются и полимеризуются. При этом образуется сухая прозрачная эластичная плёнка, которая закрепляет пигмент. Она настолько прочна, что картина не испортится, если даже намокнет под дождём. Окисление и «сшивка» отдельных молекул в плёнку происходит по местам двойных связей С=С, содержащихся в кислотных остатках, например:



После того как картина написана, её оставляют для просушки. Древние мастера сушили картины долго — до полугода, и лишь затем покрывали их лаком — природными смолами, растворёнными в льняном масле. В наше время художники добавляют в краску вещества, катализирующие процесс окисления масла, ускоряя тем самым образование плёнки.



Ализарин.



Азокраситель.

с растительными клеями (пшеничным крахмалом, декстрином и др.) получают акварели (от *лат.* aqua — «вода») — краски, разводимые водой. Если в пигментно-клеевую смесь добавить белила, красочный слой будет более плотным. Такие краски называются гуашью (от *ит.* guazzo — «водяная краска»). На основе растительных масел или синтетических смол готовят масляные краски.

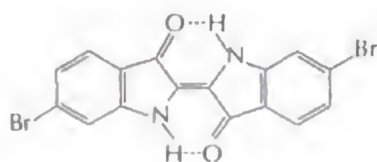


ПУРПУР, ИНДИГО, КОШЕНИЛЬ...

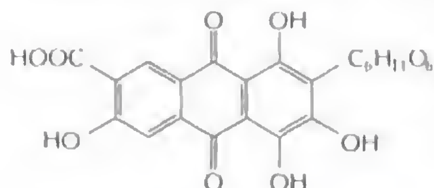
Помимо минеральных уже в древности широко применялись краски растительного и животного происхождения. Они обладают большим количеством оттенков, но гораздо менее долговечны. В качестве красителей издавна использовались сок крушины, шафрана, черники, резеды, вытяжки из коры дуба, ольхи. Любимую краску древнеримской знати — пурпур добывали из желёз средиземноморского моллюска иглянки. Улиток измельчали и полученным соком пропитывали ткань. На воздухе этот сок приобретал пурпурный цвет. Правда, одежды из ткани такого цвета были доступны лишь патрициям: для получения 1 г красителя требовалось переработать более 8 тыс. (!) моллюсков. Высоко ценили также карминовый краситель (кошениль) извлекаемый из червеца карминоносного. 200 тыс.
жучков давали всего лишь 1 г красящего вещества.

Из Индии в Европу попал другой краситель — индиго. Первоначально его получали из листьев индигоферы. Из 100 кг листьев выходило 3 кг индиго.

Серьёзные успехи в области синтеза красящих веществ были достигнуты в середине XIX в. Одним из первых удалось синтезировать «анилиновый красный», или фуксин (от названия красных цветков фуксии). В 1856 г. профессор Варшавского университета Якуб Натансон (1832— 1884) при нагревании в запаянной трубке анилина $C_6H_5NH_2$ с дихлорэтаном $CH_2Cl—CH_2Cl$ выделил вещество



6,6'-Диброминдиго (тирский пурпур).



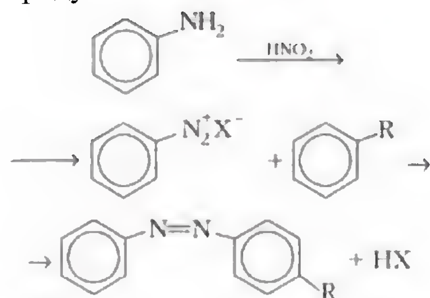
Карминовая кислота (кошениль).



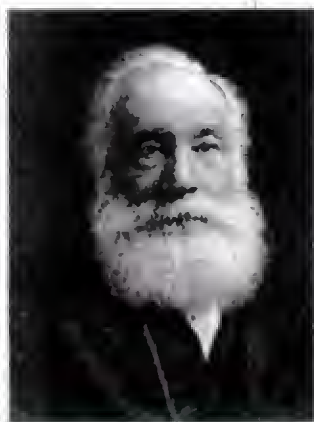
Индиго.
610

красного цвета, окрашивающее шелк и шерсть. В том же году английский химик Уильям Генри Перкин-старший окислением неочищенного анилина получил красновато-фиолетовое вещество, позднее названное мовеином (от *фр.* mauve — «мальва») за сходство с окраской цветов мальвы. Промышленное производство мовеина стало началом развития анилинокрасочной промышленности. В 1869 г. немецкие химики Карл Гребе (1841 — 1927) и Карл Либерман (1842—1914) установили строение ализарина — красящего вещества, извлекаемого из корня краппа, и разработали метод его промышленного синтеза.

После открытия английским химиком Петером Гриссом (1829—1888) в 1857 г. реакции диазотирования началось производство азокрасителей — самого многочисленного класса органических красителей. Грисс обнаружил, что при обработке ароматических аминов азотистой кислотой образуется неустойчивая диазониевая соль, а в результате её взаимодействия с некоторыми соединениями (фенолами, ароматическими аминами) появляются окрашенные продукты:



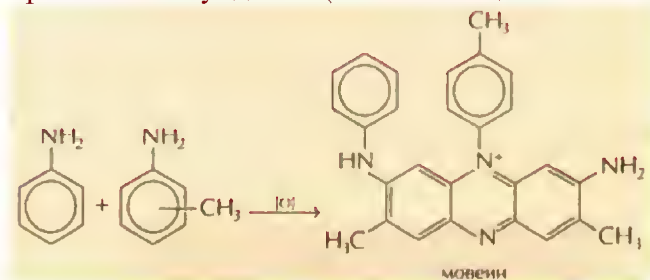
Однако, несмотря на впечатляющие успехи промышленного синтеза красителей, индиго всё ещё получали



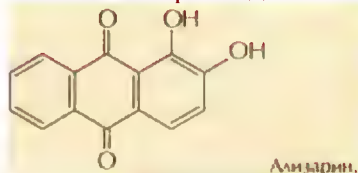
Уильям Генри Перкин-старший.

СЧАСТЛИВАЯ СЛУЧАЙНОСТЬ

Мировой науке известно много случаев, когда научные открытия были сделаны в результате благоприятного стечения обстоятельств. В истории открытия и создания органических красителей тоже случались свои счастливые совпадения. В 1856 г. Уильям Перкин-старший пытался синтезировать из каменноугольной смолы противомалярийный препарат — хинин. Лекарства не получилось, зато при окислении неочищенного анилина бихроматом калия образовалось красновато-фиолетовое вещество, обладающее красящими свойствами. Перкину повезло дважды: во-первых, он сделал открытие на основании ошибочной теории, а во-вторых, в его распоряжении был анилин с примесью толуидинов (метилзамещённых анилинов), необходимых для образования красителя:



Интересен и случай, произошедший с немецким химиком Генрихом Каро (1834—1910). Перед ним стояла задача утилизации скопившегося на складах фирмы BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) побочного продукта — антрахинона. В поисках решения этой проблемы Каро смешал антрахинон с щавелевой и серной кислотами и нагрел смесь. Однако щавелевая кислота разложилась, не успев вступить в реакцию. По какой-то причине Каро вышел из лаборатории, забыв выключить горелку, а когда вернулся, увидел среди спёкшихся остатков розовую корку, которая оказалась ализарином. Так был открыт один из способов получения этого красителя.



Долгое время не удавалось наладить синтетическое производство индиго. Этим вопросом занималось много химиков, но самый значительный вклад внёс немецкий учёный Адольф Байер. Почти два десятилетия ушло у него на установление структуры и поиск путей синтеза индиго, а ещё 15 лет потребовалось для разработки технологии его промышленного производства. Карл Хейнман предложил семистадийный способ получения индиго. Однако первая стадия — окисление нафталина — протекала медленно и с низким выходом. И тут вновь помог случай. Как-то во время эксперимента разбился термометр, ртуть попала в реакционную смесь, и нафталин почти мгновенно

и с высоким выходом окислился до фталевой кислоты. Причиной было каталитическое действие сульфата ртути, образовавшегося при взаимодействии ртути с горячей серной кислотой.

611



Образец набивной ткани. Россия. Конец XVIII в.

традиционным способом — из растительного сырья. В 1866 г. к изучению «короля красителей» приступил Адольф Байер. Ему удалось установить молекулярное строение этого вещества и в 80-х гг. наладить его лабораторный синтез. И лишь в конце 90-х гг. XIX в. было начато промышленное производство индиго.

РУКОТВОРНЫЕ КРАСКИ

К началу XX в. было получено более 1200 синтетических органических красителей. К сожалению, их производство и в наши дни остаётся одним
из самых загрязняющих окружающую среду, поэтому сейчас исследовательские работы в этой области направлены не на поиск новых красящих веществ, а на усовершенствование уже известных технологий.

Современные краски имеют сложный состав. Помимо красящего пигмента и плёнкообразующего вещества они могут содержать растворители, разбавители, сиккативы (вещества, ускоряющие высыхание лакокрасочных материалов) и другие вспомогательные компоненты. В зависимости от типа плёнкообразующего вещества краски делятся на масляные, эмалевые, эмульсионные и порошковые. Масля-

СВЕТЯЩИЕСЯ КРАСКИ

Химики синтезировали множество соединений, которые могут светиться, оставаясь холодными. Такие вещества называют *люминофорами* (от *лат.* lumen — «свет» и *греч.* «форос» — «несущий»). Неорганические люминофоры состоят обычно из оксидов, сульфидов, фосфатов и силикатов с активирующими добавками (Sb, Mn, Sn, Ag, Cu и др.). Люминофор светится, когда на него попадает ультрафиолетовое излучение (как в ртутных лампах на улице) или поток быстрых электронов (как на экранах телевизоров и компьютеров). Например, в цветных телевизорах и мониторах синее свечение может давать ZnS, активированный серебром, зелёное — (Zn, Cd)S, активированный медью и алюминием, красное — $Y_2(O, S)_3$ активированный европием.

После возбуждения вещество может излучить свет практически сразу. Такое свечение называют *флуоресценцией* — от названия минерала флюорита CaF_2, у которого впервые обнаружено это явление. Флуоресцируют эозин (его добавляют к шампуням и экстрактам для ванн), яркие краски для бакенов, цветных афиш, деталей одежды, специальных фломастеров (маркеров). Все они поглощают ультрафиолетовые и синие солнечные лучи, а излучают зелёные, оранжевые или красные.

Сильной флуоресценцией обладает хинин, который используют не только как лекарство от малярии, но и добавляют к тонизирующим напиткам для придания им чуть горьковатого привкуса; такие напитки ярко светятся под действием ультрафиолетовых лучей. Светящиеся в ультрафиолете краски — важная часть защиты бумажных денег многих стран от подделки.

Иногда люминесценция не исчезает сразу после прекращения действия источника возбуждения. Это — *фосфоресценция* (от *греч.* «фос» — «свет» и «форос» — «несущий»), которая может длиться от долей секунды до



Для защиты от подделки в бумагу, из которой делают банкноты, вводят окрашенные волоски, в ультрафиолетовом свете они светятся разными цветами.

нескольких часов и даже суток. С неорганическими фосфорами знаком каждый: ими покрыты изнутри лампы дневного света, баллоны ртутных светильников на улицах, стрелки и цифры некоторых часов. Если предметы, покрытые люминофором длительного действия, «насветить» несколько минут на солнце, то потом в темноте в течение нескольких минут, а иногда и часов они будут светиться — сначала ярко, потом всё более тускло.

Некоторые вещества — их называют *электролюминофорами* — светятся под действием электрического поля. Они обычно используются для световой сигнализации. Так, надпись «ВЫХОД», светящаяся зелёным светом в концертных залах, театрах и кинотеатрах, — это как раз пример электролюминофора.



Освещённая яркой вспышкой, люминофорная краска продолжает какое-то время самостоятельно светиться.

ные краски изготовляют на основе олиф — полимеризованных растительных масел (льняного, конопляного) или жидких алкидных смол. Эмали представляют собой взвеси тонко измельчённых пигментов в растворах лаков — плёнкообразующих веществ. Так называемые *эмульсионные* краски производят на основе водных дисперсий полимеров, например поливинилацетата, полиакрилатов, а порошковые — на основе сухих полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида и др.), образующих при нагреве до определённой температуры прочные плёночные покрытия.

Ежегодно в мире производится около 10 млн. тонн лакокрасочных материалов. Этого количества хватило бы для того, чтобы покрыть Землю по экватору красочным поясом шириной 2,5 км.

О взрывчатых свойствах нитроцеллюлозы известно практически каждому школьнику. Но далеко не все знают, что мирную профессию ей удалось получить благодаря удачному совпадению кризиса перепроизводства взрывчатых веществ после Первой мировой войны с бумом в автомобильной промышленности. Тем самым была успешно решена проблема утилизации опасного вещества и начато производство лакокрасочных материалов на основе нитроцеллюлозы для окраски автомобильных кузовов.

НЕ ТОЛЬКО ДЛЯ КРАСОТЫ

Лакокрасочные покрытия, используемые для окраски металлов, защищают их также от коррозии. О том, что некоторые пигменты обладают подобным свойством, было известно ещё в Древней Греции. Свинцовый сурик — смешанный оксид двух- и четырёхвалентного свинца $2PbO \cdot PbO_2$ — один из них.

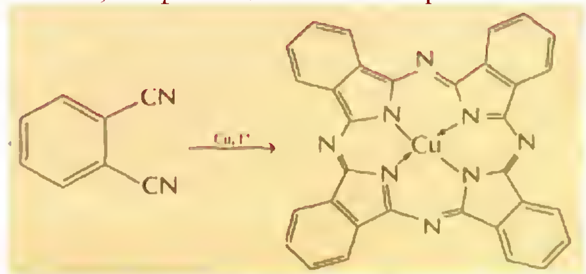
Со временем многие краски стали выполнять не только декоративную, но и защитную функцию. За счёт добавленного к пигменту связующего вещества удаётся равномерно наносить краску; кроме того, оно придаёт ей блеск. Но гораздо важнее то, что
краска образует на поверхности предмета тонкую плёнку, защищающую эту поверхность от неблагоприятных внешних воздействий.
Многообразие свойств пигментов позволяет получать краски с различными «профессиями».
Есть, например, «краски-пожарные»: при высоких температурах они выделяют вещества, не поддерживающие горение. Так, карбонат магния

КРАСКИ И ШЛЯПКИ

В самом начале Второй мировой войны в правительственных кругах США стали поговаривать о том, что массовое производство красителей для гражданской одежды в такое время — непозволительная роскошь и вполне можно обойтись неокрашенными тканями. Освободившиеся же производственные мощности следует использовать для выпуска товаров военного назначения. Производители красителей, конечно, не могли с этим смириться. И вот что они придумали. Правительственной комиссии были представлены образцы одежды из неокрашенных тканей, среди них — мужской костюм удручающего грязно-белого цвета. Он наглядно демонстрировал, в частности, тот факт, что на неокрашенном материале отчётливо видны даже небольшие пятна загрязнений. Ужасный вид имела и неокрашенная дамская шляпка. Это стало последней каплей, переполнившей чашу терпения членов комиссии. Они решили, что так дело не пойдёт и что если 1 30 млн. американцев будут щеголять в подобных нарядах, то не стоит и пытаться победить в войне! В результате от проекта отказались.

ФТАЛОЦИАНИНЫ — КРАСКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

В 1928 г. специалисты шотландской фирмы «Скоттиш Дайз» заметили, что часть продукта при производстве фталимида из фталевого ангидрида и аммиака в стальном реакторе окрашена. Им удалось выделить кристаллическое вещество тёмно-синего цвета и установить его состав и строение. Как оказалось, это железный комплекс нового соединения, названного фталоцианином. Позднее стало известно, что фталоцианин, не содержащий металла, был получен другими исследователями ещё в 1907 г., а его медный комплекс — в 1927 г. Однако раньше никто из учёных не уделил должного внимания необычному продукту, и если бы не упорство их шотландских коллег, то фталоцианиновые красители появились бы значительно позднее.



*.Эмульсия — взвесь очень мелких капелек одного вещества в другом.

**Дисперсия (в химии) — раздробленное до очень малых частиц вещество.

$xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ выделяет воду и углекислый газ; гидроксид алюминия $Al(OH)_5 \cdot H_2O$ и бораты цинка $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ — кристаллизационную воду.
Пигменты-термоиндикаторы, изменяющие свою кристаллическую структуру и цвет при повышении или понижении температуры, могут стать своеобразными термометрами.

ЯДЫ И ПРОТИВОЯДИЯ: С ДРЕВНОСТИ ДО НАШИХ ДНЕЙ

Белена

В противоядия семя и в пластыри многие входит. Вносит безумье трава, если съедена так же, как зелень.

Обо из Мена. «О свойствах трав»

КАК ЭТО БЫЛО

Давным-давно нашими далёкими предками было подмечено, что есть в природе вещества не просто несъедобные, а смертельно опасные и для животных, и для человека — яды. Сначала их использовали во время военных действий и охоты — ими смазывали наконечники стрел и копий. Позднее у ядов появилась ещё одна область применения — дворцовые интриги. Особенно этим прославились страны Древнего Востока.

Долгое время *токсикология* развивалась очень медленно: значительно больше было известно о том, чем можно отравить, нежели о том, как потом лечиться. А чтобы обезопасить себя от яда в пище, знатные люди держали в свите отведывателей, которые первыми пробовали и еду, и питьё своего господина.

В Риме с XVI до середины XVIII в. действовала целая сеть профессиональных изготовительниц ядов — их называли тофанами. На счету тофан несколько тысяч жертв. Основу ядов составляли соединения мышьяка. Большую популярность у отравителей приобрёл белый мышьяк As_2O_3. Его отличала невысокая смертельная доза, а признаки отравления им очень похожи на симптомы широко распространённой вплоть до начала XX в. холеры. Немаловажную роль сыграла и доступность белого мышьяка: его можно было купить в любой аптеке как средство от крыс.

В течение длительного времени мышьяк (а точнее его соединения) оставался «королём ядов», пока в начале XIX в. французский токсиколог Матье Жозеф Бонавантюр Орфила (1787— 1853) не разработал способ, позволяющий обнаружить его в организме.

С тех пор мышьяк всё реже использовался в преступных целях. На смену ему пришли яды, присутствие которых в организме трудно было доказать. Началось соревнование отравителей и токсикологов: одни искали новые отравляющие вещества, другие — способы их обнаружения.

НАУКА О ПРОТИВОЯДИЯХ

Развитие науки о противоядиях шло двумя путями — лечение отравлений и выработка устойчивости к ядам. Оказалось, что если регулярно потреблять небольшие дозы яда, то организм в конце концов привыкает к этому и вырабатывает против него иммунитет — *толерантность* (от *лат.* tolerantia — «терпение»).



Врачеватель (верхом на лошади) держит в руках растительное противоядие от змеиного укуса. Арабская гравюра. XIII в.

* Токсикология (от *греч.* «токсикон» — «яд») — радел медицины, изучающий свойства и механизм действия ядов на организм, а также средства лечения и предотвращения отравлений.

САМАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ

У кого нет ножа,
У того есть мышьяк!
В. Хлебников

Мышьяк, который был известен арабским алхимикам ещё в VIII в., традиционно ассоциируется с отравой. В течение многих веков его считали «порошком для неугодных наследников». Не гнушались использовать мышьяк (вернее, его соединения) и для устранения политических противников. Например, некогда при венецианском дворе держали даже специалистов-отравителей.

Оксид мышьяка As_2O_3, соли мышьяксодержащих неорганических кислот — арсениты и арсенаты смертельны для человека в количестве около 0,1 г. Вместе с тем известно, что некоторые соединения, ядовитые в больших дозах, могут быть целебными в малых. Так, белый мышьяк As_2O_3 — традиционное орудие убийц — в минимальных порциях (до 5 мг) полезен; его назначают внутрь как общеукрепляющее и тонизирующее средство. Мышьяковистая кислота входит в состав пасты, которую врач вводит на один-два дня в больной зуб, чтобы «убить нерв»; после этого лечебные процедуры становятся безболезненными. Есть и множество других содержащих мышьяк фармацевтических средств. Недаром алхимический символ мышьяка — змея присутствует в эмблеме медицины.

И всё же за этим веществом прочно закрепилась мрачная слава. Возможно, отчасти здесь виноваты писатели, погубившие с его помощью многих литературных героев. Агата Кристи в своих бесчисленных детективах истребляла персонажей, как правило, мышьяком.

Благодаря успехам химического анализа криминалисты научились безошибочно распознавать отравления мышьяковистыми соединениями. Существует много аналитических реакций, позволяющих обнаружить этот элемент в очень малых количествах.

Весьма эффективную методику предложил в 1836 г. английский химик Джеймс Марш (1794—1846), который работал в Королевской военной академии и был ассистентом знаменитого физика Майкла Фарадея. В её основе — открытая К. В. Шееле реакция восстановления соединений мышьяка в кислой среде цинком. В результате образуется газообразный мышьяковистый водород — арсин AsH_3, например:



$As_2O_3+6Zn+6H_2SO_4=2AsH_3+6ZnSO_4+3H_2O$.

Марш обнаружил, что арсин при нагревании до 300—400 °С разлагается на мышьяк и водород. Газообразные продукты реакции, содержащие арсин, химик пропускал через стеклянную трубку, конец которой сильно нагревал горелкой. На выходе трубки он клал фарфоровую пластинку." на белой поверхности хорошо было заметно осаждение мышьяка в виде блестящего металлического зеркала. Этот простой прибор позволил Маршу обнаруживать мышьяк в микрограммовых количествах — до 0,001 мг (1 мкг).

Однако другие химики вскоре показали, что подобная сверхчувствительная реакция может привести к ошибке, поскольку такое же зеркало образуется и в присутствии сурьмы. Тогда Марш попытался найти реакцию, позволяющую различить эти элементы. На исследуемое пятно он наносил каплю воды и держал её на небольшом расстоянии от пламени. Мышьяк быстро окислялся до растворимой в воде мышьяковистой кислоты. При обработке раствора нитратом серебра появлялась жёлтая муть в результате реакции

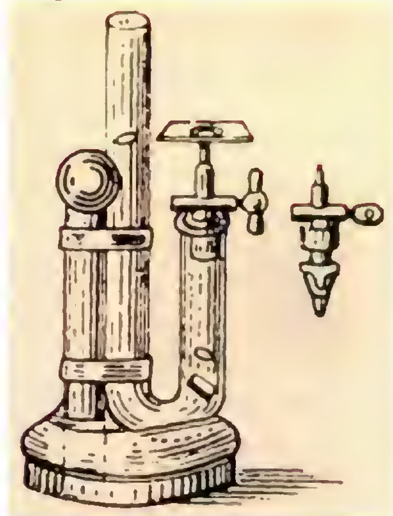


$HAsO_2+3AgNO_3+H_2O=Ag_3AsO_3+3HNO_3$.

Эта реакция характерна для мышьяка, но не для сурьмы. Спустя столетие немецкий химик Г. Локерман ещё в десять раз увеличил чувствительность пробы Марша, доведя её до 0,1 мкг мышьяка.

Метод английского химика всего через четыре года после его разработки успешно использовал парижский
врач Матье Орфила в громком криминальном деле, за которым следила общественность не только Франции, но и всего мира. Некая Мари Лафарж вышла замуж по расчёту. Но сразу после свадьбы

выяснилось, что, рассказывая о своём состоянии, жених обманывал невесту; он сам хотел браком поправить отчаянное финансовое положение. Расплата наступила быстро: Мари в несколько приёмов купила в аптеке достаточное количество мышьяка якобы для уничтожения крыс и избавилась от супруга. Несмотря на подозрения родственников несчастного, врач не сумел вовремя распознать симптомы отравления. После похорон вдову всё же обвинили в преднамеренном убийстве, но доказательств эксперты найти не могли. Это удалось лишь Орфила, который в совершенстве овладел методом Марша: в организме покойного врач обнаружил высокие концентрации мышьяка. Вдова была осуждена. Кстати, Орфила провёл научное исследование относительно содержания мышьяка в различных природных объектах. Он установил, что мышьяк весьма распространён и содержится во многих образцах, хотя и в очень малых количествах. По современным данным, в тонне земной коры присутствует в среднем 5 г мышьяка.



Прибор Джеймса Марша.

615

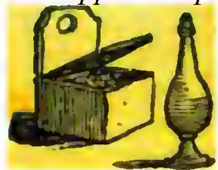


Митридат Евпатор. Гравюра XVI в.

Рута

Многие свойства её
для лечения силу имеют:
Слышно, от тайного яда
она — наилучшее средство.
Ибо из тела у нас
вредоносную гонит отраву.

Валафрид Стрибон. «Садик»



Надо солонку поставить
пред теми, кто трапезой занят.
С ядом справляется соль,
а невкусное делает вкусным.
Арнальдо из Вилановы.
«Салернский кодекс
здоровья»

Наиболее известен в этом отношении понтийский царь Митридат Евпатор (120—63 до н. э.). Боясь, что его отравят, он проводил настоящие научные исследования ядовитых веществ совместно с придворным врачом. Чтобы повысить сопротивляемость организма к ядам, Митридат длительное время принимал териак — зелье, в состав которого входили 54 ядовитых вещества. Своей цели древний экспериментатор добился: по свидетельству современников, побеждённый врагами, он вынужден был лишить себя жизни мечом, потому что ни один яд на него не действовал.

Значительно больший интерес, чем выработка устойчивости к ядам, представляло создание *антидотов* (от *греч.* «анти дотом» — «даваемое против»). О подобных средствах лечения отравлений было известно уже очень давно. Например, индейцы Южной Америки при отравлении ядом кураре промывали кишечник отваром табака. Авиценна при отравлении ядовитыми солями металлов рекомендовал принимать молоко и масло. Знаменитый греческий врач Гиппократ (около 460 — около 370 до н. э.) считал, что для каждого яда должно использоваться особое противоядие. Обобщение античных методов борьбы с ядами представлено у древнеримского врача Клавдия Галена (около 130 — около 200) в трактате «Антидоты».

В Средние века практически любой медицинский трактат содержал обширный раздел по токсикологии. В IX—X вв. в Салерно (Южная Италия) был написан «Антидотарий»; впоследствии там же появился «Салернский кодекс здоровья» Арнальдо из Вилановы, содержащий в том числе и описания антидотов.

На роль универсального противоядия в разное время претендовали мыло, безоар (желчный камень жвачных животных), уксус, поваренная соль и многие другие вещества.

С развитием химии совершенствовались представления о действии ядов и антидотов. Первоначально при от-



Фронтиспис арабской рукописи «Книги противоядий териака». 1200 г.

равлениях использовались простейшие химические или физико-химические методы нейтрализации яда, попавшего в желудок, — образование нерастворимого осадка, адсорбция на *активированном угле.* Позднее установили, что действие антидота можно объяснить далеко не во всех случаях и лишь до попадания яда в кровь.

ПОРТРЕТ ГЕРОЯ

Так что же такое яд? Отравление есть отклонение функций организма от нормы. Но это слишком общее определение.

Необходимо рассматривать химическое взаимодействие вещества с живым организмом, а точнее, с рецепторами биологических молекул. Яды — вещества, блокирующие функции рецепторов. Однако для многих ядов точный механизм действия неизвестен. Кроме того, очень важно, как и сколько ядовитого вещества в человеческий организм поступило. Вот почему основное понятие токсикологии — *доза.*

При очень малой дозе в организме уже наблюдаются изменения, хотя

* Активированным (активным) называют уголь с развитой пористой структурой; общая поверхность пор может достигать 400 $ы^2$/г. Получают его прокаливанием древесных и ископаемых углей, древесины, скорлупы орехов и т. п. при 500— 900 °С в присутствии активаторов — водяного пара, СО,, солей металлов.

человек может их не почувствовать. Такая доза называется *минимально действующей.* При увеличении дозы появляются уже все признаки отравления — это *минимальная токсическая доза.* Её организм способен нейтрализовать самостоятельно. При *летальной дозе* (от *лат.* letalis — «смертельный») человеку во избежание гибели необходима медицинская помощь. Чем меньше разница между минимальной действующей и минимальной токсической дозами, тем сильнее яд.

Наиболее распространённой количественной характеристикой токсичности служит средняя летальная доза LD_{50} (от *лат.* letalis — «смертельный» и *греч.* «досис» — «отмеренное количество»). Она определяется как количество вещества, вызывающее гибель 50 % подопытных животных. По величине этого показателя все химические соединения принято разделять на четыре класса: чрезвычайно токсичные, высокотоксичные, токсичные и малотоксичные. К первому классу относится, например, цианид калия KCN (LD_{50}= 10 мг/кг), ко второму — сулема $HgCl_2$ (37 мг/кг) и

оксид мышьяка As_2O_3 (20 мг/кг), к третьему — диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$ (940 мг/кг), к четвёртому — хлорид натрия NaCl.

При регулярном попадании яда в организм могут развиться, помимо толерантности, явления кумуляции и сенсибилизации. *Сенсибилизацией* (от *лат.* sensibilis — «чувствительный») называют повышение чувствительности организма к яду. Процесс во многом напоминает развитие аллергии. О *кумуляции* (от *лат.* ccumulatio — «увеличение», «скопление») говорят в тех случаях, когда яд накапливается организмом в так называемых тканевых депо — жировой прослойке, костях, соединительных тканях. При этом ядовитое вещество очень медленно покидает организм. Высокой степенью кумуляции характеризуется, например, бензол: он выделяется организмом в течение 10 лет после прекращения работы с ним. А свинец откладывается в костях человека практически необратимо.

СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА

Синильная кислота HCN — бесцветная легколетучая жидкость ($t_{кип}$=26 °С) с запахом горького миндаля, смешивается с водой. Запах синильной кислоты опознаётся при концентрации её в воздухе 2—5 мг/м^3. В природе она встречается в косточках некоторых фруктов в виде амигдалина — производного (гликозида) углевода генциобиозы $(C_{12}H_{22}O_{11})$ и бензальдегида. В миндале содержится 5—8% амигдалина, в косточках персиков, сливы и абрикосов от 4 до 6 %. При гидролизе амигдалина (под действием кислот или ферментов) синильная кислота выделяется в свободном виде:



В небольших количествах синильная кислота содержится в коксовом газе и в табачном дыме.

Синильная кислота и её соли (цианиды) являются сильнодействующими ядовитыми веществами. Концентрация HCN в воздухе около 100 мг/м^3 уже опасна для жизни! Смертельная доза цианида калия составляет 0,12 г. Синильная кислота вызывает быстрое удушение из-за блокирования дыхательных ферментов и ферментов, катализирующих энергетические процессы в нервных клетках. Цианиды подавляют способность крови переносить кислород, образуя устойчивое соединение с гемоглобином.

Тем не менее синильная кислота широко применяется в химической промышленности как исходное вещество для синтеза некоторых полимерных материалов — полиметилметакрилата (органического стекла) и полиакрилонитрила (этот полимер служит для производства синтетических тканей, близких к шерсти). Цианид натрия используется для извлечения из руд золота и серебра.

ВНУТРЬ ЧЁРНОГО ЯЩИКА

Различают яды широкого и узкого спектра действия. К первым относятся вещества, которые при попадании в организм вступают во взаимодействие с любыми биологическими молекулами, не проявляя высокой избирательности, и разрушают многие структуры. Так ведут себя галогены, иприт, сильные кислоты.

Яды узкого спектра действия взаимодействуют только с одной биологической структурой в организме. Примером могут служить цианиды, фосфорорганические соединения, токсины (белковые вещества, вырабатываемые микроорганизмами, растениями и животными).

Эти яды, как правило, значительно более токсичны, чем яды широкого спектра действия, поскольку *рецепторов* каждого определённого вида в организме немного.

* Доза — количество вещества, оказывающего определённое влияние на биохимические процессы в организме. Доза обычно определяется на килограмм живого веса.

*Классификация веществ

ПО ТОКСИЧНОСТИ:

	LD_{50} мг/кг
Чрезвычайно токсичные	< 15
Высокотоксичные	16—150
Токсичные	151-1500

Малотоксичные >1500

**Рецепторы — концевые образования нервных волокон, передающие сигналы в центральную нервную систему.

САМЫЕ СИЛЬНЫЕ ЯДЫ, ИЗВЕСТНЫЕ К КОНЦУ XX ВЕКА

Неорганические и простые органические соединения

Название	LD_{50}, мг/кг
2,3,7,8-Тетрахлордибензодиоксин (2,3,7,8-TCDD, диоксин)	0,022
Паратион (E605, тиофос)	3,6
Цианид калия (KCN)	10

Вещества растительного происхождения

Название	Источник	LD_{50}, мг/кг
Рицин	Семена клешевины (касторовое масло)	0,0001
Никотин	Листья табака	0,3
Стрихнин	Рвотные орешки (семена *Strychnos nux vomica*)	0,75
Тубокурарин (кураре)	Хондодендрон войлочный	33
Атропин	Красавка, белена, дурман и др.	400

Белковые и другие соединения микробного и животного происхождения

Название	Источник	LD_{50}, мг/кг
Ботулинический токсин	Бактерии *Clostridium botulinum*	0,0000003
Токсин столбняка	Бактерии *Clostridium tenati*	0,000001
β-Бунгаротоксин	Южноазиатская змея бунгарос	0,000019
Палитоксин	Шестилучевые кораллы зоонтарии	0,00045
Батрахотоксин	Колумбийская древесная лягушка	0,002
Тетродотоксин	Рыба фугу, некоторые жабы и др.	0,01
Мускарин	Мухоморы	0,23

Горчица

Сухость, а также тепло
в горчичном зёрнышке малом Яд изгоняет, рождает
слезу, а голову чистит.

Одо из Мена. «О свойствах трав»

КАК ДЕЙСТВУЮТ ПРОТИВОЯДИЯ

Защитное действие антидота может проявиться на любой стадии отравления. Самым простым случаем является обезвреживание яда (детоксикация) до того, как он попадёт в кровь, — в желудке, на коже и т. д. Детоксикация происходит за счёт химического разрушения или связывания отравляющего вещества. Учёные выделяют три типа антагонизма яд — антидот.

Так, при адсорбции на поверхности сорбента токсическое вещество переводится в недоступную для организма форму. Адсорбенты относят к антидотам прямого действия, поскольку они взаимодействуют непосредственно с ядом. Такие реакции одинаково хорошо идут как в пробирке, так и в желудке.

Известны и антидоты, непосредственно с ядом не взаимодействующие. В частности, оказалось, что атропин — *алкалоид*, содержащийся в красавке *(Atropa belladonna)*, белене и других растениях, — служит антидотом при отравлении ядом мухоморов — мускарином, и наоборот. По отношению друг к другу эти вещества выступают как антагонисты: атропин, как всякий нервно-паралитический яд, подавляет функционирование рецепторов, а мускарин их стимулирует. Подобный вид антагонизма называется функциональным: необходимыми участниками биохимической реакции являются рецепторы, в то время как яд и антидот сами по себе мирно сосуществуют без взаимодействия.

Иногда к антидотам относят такие вещества, которые, не влияя на процесс отравления, восполняют внутренние резервы организма, в основном печени. Именно этот орган

ТОКСИНЫ

Токсины — вещества белковой природы, обладающие высокой токсичностью по отношению к животным и человеку. От обычных ядов они отличаются тем, что при их поглощении организм проявляет антигенные свойства и вырабатывает иммунитет. Они занимают промежуточное положение между классическими ядами и вирусами, которые представляют собой крупные белковые молекулы, способные к саморазмножению.

Токсины продуцируются чаше всего микроорганизмами, иногда растениями и животными. Часть ядов последних, не будучи белками, сохраняет в своём названии термин «токсин» как дань исторической традиции: конваллятоксин — яд ландыша, тетродотоксин — яд рыбы фугу, сакситоксин — устричный токсин. Ботулинический токсин — одно из самых ядовитых веществ, известных человеку.

*Алкалоиды — азотсодержащие органические соединения растительного происхождения, обладающие свойствами оснований. Многие алкалоиды — сильные яды.

принимает на себя основной удар в борьбе с ядом. В печени яд связывается в водорастворимую форму и выводится далее через кровь, а затем с мочой через почки или с желчью через кишечник. Однако возможности печени не безграничны: если яд поступает в организм очень часто или в большом количестве, она перестаёт работать. В восточной медицине для решения этой проблемы используется корень солодки, содержащий углевод глицирразин, из которого печень получает необходимую ей для восстановления нормального функционирования глюкуроновую кислоту.

Лечение большинства отравлений сейчас уже не представляет серьёзных затруднений. Споры ведутся не о том, как вылечить, а о том, как сделать это лучше. И токсикология давно стала точной наукой.



Мухомор.

АРСЕНАЛ МОЙДОДЫРА

(ИСКУССТВО УКРАШАТЬ)

Кто из нас в детстве не читал знаменитые стихи К. И. Чуковского: «Надо, надо умываться по утрам и вечерам...». Но одной только воды для поддержания чистоты кожи, зубов, волос недостаточно. Нужны ещё мыло, зубная паста, шампунь, ополаскиватель для волос, пена для ванн — и это далеко не полный список.

Однако многие из моющих и косметических средств появились сравнительно недавно, несмотря на то что искусство косметики (от *греч.* «космео» — «привожу в порядок», «украшаю») известно с древнейших времён. Особенно высокого уровня оно достигло в Древнем Египте. Уже 5 тыс. лет тому назад египтяне использовали для питания кожи и защиты её от солнечных лучей разнообразные мази и припарки. В их состав входили животные жиры (воловий и овечий), растительные масла (миндальное, оливковое, кунжутное). Общепризнанным знатоком секретов женской привлекательности была египетская царица Клеопатра (69—30 гг. до н. э.), славившаяся необычайной красотой. До наших дней дошла её книга «О лекарствах для лица», а на берегу Мёртвого моря сохранились остатки принадлежавшей ей парфюмерной «фабрики».

Из Египта «искусство украшать» пришло в Грецию и Рим. Автором первого систематизированного учебника по косметике был римский врач Клавдий Гален. Некоторые из предложенных им рецептов (например, охлаждающая мазь, или кольд-крем) используются и в наши дни. Но многие тайны природы оставались в то время ещё нераскрытыми. Наверное, потому-то наряду с безобидным лосьоном из миндального масла и молока большой популярностью в Древнем Риме пользовались свинцовые белила для лица. По части опасных экспериментов на собственной коже римлянкам не уступали и гречанки, которые румянились искусственной киноварью.

Арабский врач и учёный Ибн-Сина (Авиценна) также уделял косметике много внимания. В «Каноне врачебной науки» подчёркивалась важность профилактических и лечебных косметических процедур. Например, для



Миниатюра из «Канона врачебной науки» Авиценны. Рукопись. XV в.



улучшения цвета лица Авиценна предлагал маску, составленную из смеси бобовой, ячменной, нутовой, пшеничной муки и белка. Есть у него и такой совет: «Если каждую ночь смазывать лицо белым мышьяком, или красным мышьяком, или жёлтым мышьяком, смешанным с молоком, а наутро смывать мазь, то это сильно румянит лицо». Вот уж поистине — «красота требует жертв»!

На Руси в качестве народных косметических средств широко применялись хлебный квас, сметана, простокваша, растительные настои, мёд, животные и растительные жиры, яичный желток Среди рецептов наших прабабушек встречались и очень забавные: «для мягкости кожи следует обкладывать лицо на ночь парной телятиной», «хорошее средство от веснушек — раздавленные сорочьи яйца». Так методом проб и ошибок был накоплен обширный экспериментальный материал.

«ДА ЗДРАВСТВУЕТ МЫЛО ДУШИСТОЕ!»

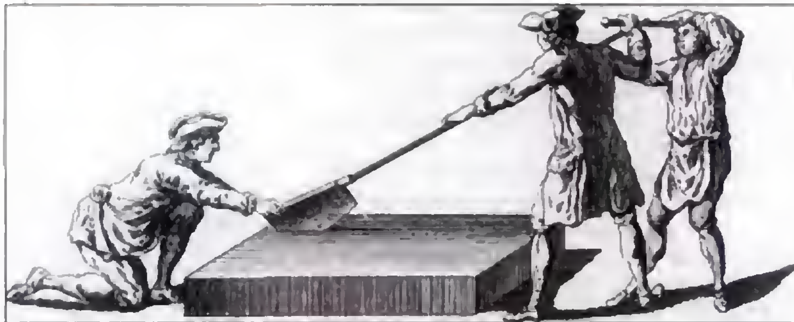
До изобретения мыла жир и грязь с кожи удаляли золой и мелким речным песком. Египтяне умывались смешанной с водой пастой на основе пчелиного воска. В Древнем Риме при мытье пользовались мелко истолчённым мелом, пемзой, золой. Видимо, римлян не смущало, что при таких омовениях вместе с грязью можно было «соскоблить» и часть самой кожи. Заслуга в изобретении мыла принадлежит, вероятно, галльским племенам. По свидетельству Плиния Старшего, из сала и золы букового дерева галлы делали мазь, которую применяли для окрашивания волос и лечения кожных заболеваний. А во II в. её стали использовать в качестве моющего средства.

Технология изготовления мыла из животных жиров складывалась на протяжении многих веков. Сначала составляется жировая смесь, которую расплавляют и омыляют —- варят со щёлочью. При этом образуются мыло (соли жирных кислот) и глицерин. Глицерин и загрязнения из реакционной массы осаждают добавлением в раствор поваренной соли. В мыльной массе образуются два слоя — ядро (чистое мыло) и подмыленный щёлок Мыло отделяют, охлаждают, сушат и фасуют.

Долгое время сырьём для мыловарен служили лишь отходы от переработки животных жиров. В 1843 г. в Германии изготовили мыло из высококачественного белого сала с добавлением нового компонента — кокосового масла. Поначалу оно плохо раскупалось, так как не имело привычного для того времени отталкивающего запаха прогорклого жира, а значит, по мнению покупателей, было некачественным. Позднее новый продукт получил заслуженное признание, и с тех пор классическую основу туалетного мыла составляют натриевые соли жирных кислот кокосового масла и говяжьего жира в соотношении 1:4.

Моющее действие мыла связано с особенностями строения солей жирных кислот. Их молекулы состоят из двух частей, обладающих различным сродством к воде, — гидрофильной (карбоксильная группа и ион металла) и гидрофобной (углеводородный радикал) (см. статью «Эти загадочные

коллоиды»). При мытье гидрофильные части молекул мыла обращаются в сторону воды, а гидрофобные (неполярные) углеводородные «хвосты» погружаются в жировые капельки. Благодаря такой «двуликости» мыльный раствор хорошо смачивает



Изготовление мыла. Гравюра из «Энциклопедии» Д. Дидро.

поверхности с гидрофобными загрязнениями. При этом между поверхностью кожи и загрязнениями образуется мыльная плёнка, которая появляется силу сцепления загрязнений с кожей и облегчает их переход в моющий раствор. Таким образом, мыло ведёт себя как поверхностно-активное вещество (ПАВ). Поскольку соли жирных кислот образуют в растворе поверхностно-активные анионы $RCOO^-$, эти соединения относятся к анионным ПАВ.

В последние годы появилось огромное количество других косметических моющих средств. Это и жидкое мыло, и шампунь, и гель для душа, и пена для ванн.

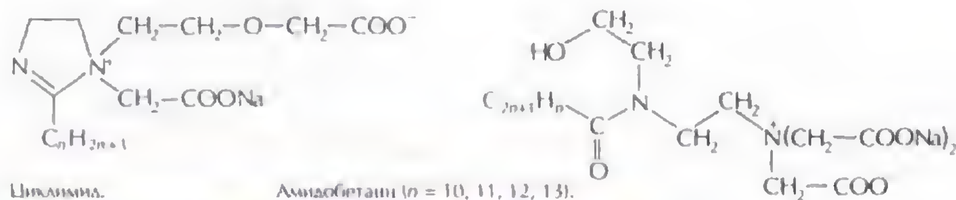
КОЕ-ЧТО О ШАМПУНЯХ

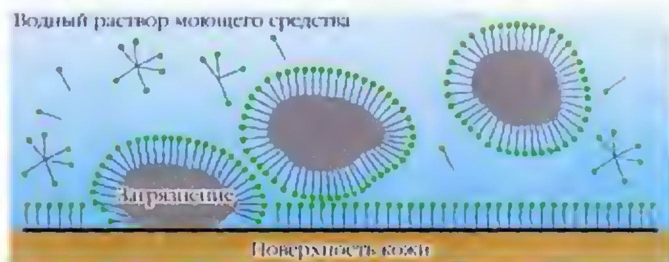
Новейшие косметико-гигиенические средства для мытья волос созданы на базе синтетических моющих веществ. Перед мылом у них множество преимуществ (они хорошо моют волосы в жёсткой воде и не оставляют белого налёта) и только один недостаток — громоздкие названия. Обычно основу шампуней составляют анионные ПАВ, из которых чаще всего применяются аммониевые, натриевые и калиевые соли алкилсульфатов $C_nH_{2n+1}SO_3H$ и оксиэтилированных алкилсульфатов $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_mSO_3H$, например оксиэтилированные лаурилсульфаты натрия $C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_nSO_3Na$, где n=2, 3, 4, а также лауроилсаркозинат натрия $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$ и диоктилсульфосукцинат натрия $NaO_3SCH(CH_2COOC_8H_{17})COOC_8H_{17}$.

В состав некоторых шампуней входят катионные ПАВ. Как правило, это соли четвертичных аммониевых оснований $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$. Подобные вещества обладают способностью снимать остаточный заряд волос после мытья шампунями — анионными ПАВ. В результате волосы легче расчёсываются и лучше укладываются. Поэтому на основе катионных ПАВ делают ополаскиватели для волос. Долгое время не удавалось в одном препарате совместить катионные и анионные ПАВ: моющее действие и пенообразование такого шампуня резко ухудшались, так как поверхностно-активные катионы и анионы попарно притягиваются друг к другу, и их сродство к воде уменьшается. В этом легко убедиться, смешав шампунь и ополаскиватель. Такая смесь плохо мылится, а на руках остаётся липкая плёнка.

Проблему удалось разрешить добавлением амфотерных ПАВ циклимида и амидобетаина (алкилзамещённых производных имидазола и бетаинов). Они могут проявлять свойства как катионных, так и анионных ПАВ — в зависимости от кислотности среды. Амфотерные ПАВ практически не раздражают кожу и слизистую оболочку глаз, поэтому входят в состав шампуней для детей.

Кроме моющих веществ шампуни содержат загустители (как правило, производные целлюлозы), красители, парфюмерные отдушки. А поскольку помимо всего прочего современные

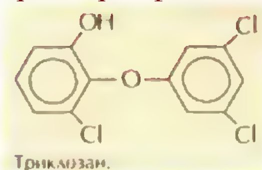

Циклимид. Амидобетаин (n = 10, 11, 12, 13).



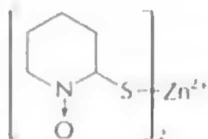
ТАКОЕ ПРИВЫЧНОЕ МЫЛО

Многие свойства мыла, например твёрдость, растворимость в воде, пенообразование, моющая способность, зависят от его жирового состава. Так, входящая в состав свиного и говяжьего сала пальмитиновая кислота придаёт мылу твёрдость и хорошие пенообразующие качества, а олеиновая кислота — растворимость в холодной воде и моющую способность. Стеариновая кислота усиливает моющее действие мыла в горячей воде. Благодаря лауриновой кислоте, содержащейся в кокосовом масле, мыло лучше растворяется в холодной воде, увеличивается его моющая способность и уменьшается набухание; но эта кислота может вызвать раздражение кожи. А вот из-за линолевой кислоты (компонента свиного сала) мыло приобретает неприятный запах и становится непригодным к длительному хранению. Поэтому содержание свиного сала в жировых смесях, используемых для варки мыла, как правило, невелико.

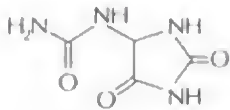
Помимо жировой основы в состав мыла вводят также различные добавки. Это наполнители (оксид титана или цинка), парфюмерные отдушки, красители, увлажняющие компоненты (глицерин, касторовое масло, воски животного происхождения — ланолин и спермацет). Бактерицидные и дезодорирующие мыла содержат антисептические вещества, например триклозан (2-гидро-кси-2',4,4'-трихлордифениловый эфир).


Триклозан.

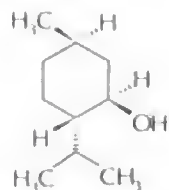
шампуни должны придавать волосам блеск и мягкость, а также восстанавливать повреждённую структуру волос, в них добавляются натуральные жиры и масла, растительные экстракты и настои, даже мёд и пиво. В шампуни от перхоти вводят добавки, обладающие цитостатическими (замедляющими деление клеток) и антимикробными свойствами. Это пиритионат цинка, дисульфид селена SeS_2, ментол, аллантоин.



Пиритионат цинка.



Аллантоин.



Ментол.

ЗУБНЫЕ ПАСТЫ

ОТ «А» ДО «Я»

Зубные пасты в арсенале гигиенических средств появились сравнительно недавно — долгое время безраздельно господствовали зубные порошки из мела. Однако они сильно повреждают зубную эмаль и поэтому сейчас практически не используются. А ещё зубы раньше чистили порошком из измельчённого рога и пемзы, который тоже сильно истирал их поверхность. Основные компоненты современных зубных паст — абразивные (чистящие и полирующие), геле- и пенообразующие вещества. Помимо этого, в состав паст в зависимости от их назначения вводят антисептики, отбеливающие вещества, ароматические и вкусовые добавки.

Ранее главным абразивным компонентом зубных паст и порошков был только мел, а сейчас чаще всего используются фосфаты кальция. Гелеобразующие вещества улучшают консистенцию и устойчивость зубных паст. Для детей с молочными зубами и для взрослых с повреждённой зубной эмалью производятся гелевые пасты — в них совсем нет абразивов. Природные гелеобразующие вещества — производные полисахаридов — получают из морских водорослей. А синтетические гелеобразующие вещества — производные целлюлозы, например натрийкарбоксиметилцеллюлоза. Для удержания влаги при хранении, а также для улучшения вкусовых свойств и стабильности пены в пасту вводят многоатомные спирты — сорбит, глицерин, полиэтиленгликоли. Добавление же поверхностно-активных веществ повышает чистящие и пенообразующие свойства.

В качестве противокариесных компонентов используются фторсодержащие соединения: фториды натрия, олова, кальция, монофторофосфат натрия Na_2PO_3F. Полагают, что при действии фтора на вещество эмали зуба — гидроксилапатит $Ca_{10}R_2(PO_4)_6$ (R = OH, Cl или F) образуется фторапатит, более устойчивый к разрушительному действию кислот. Кроме то



Гелевая зубная паста.

го, соединения фтора подавляют жизнедеятельность бактерий.

«В ЧЕЛОВЕКЕ ВСЕ ДОЛЖНО БЫТЬ ПРЕКРАСНО...»

Кремы для ухода за кожей представляют собой коллоидные системы — эмульсии. Для их стабилизации используют эмульгаторы. Эмульсии могут быть двух видов: «масло в воде» и «вода в масле». Масляные или жировые компоненты крема предназначены для восполнения потери кожного жира, сохранения влаги и защиты кожи от вредных атмосферных воздействий. Вода увлажняет кожу и способствует впитыванию биологически активных добавок.

О благотворном влиянии на кожу молока — природной эмульсии типа «масло в воде» — известно с незапамятных времён. До наших дней дошли сведения о том, что жена императора Нерона Поппея, отправляясь в изгнание, взяла с собой стадо из 100 ослиц, чтобы принимать ванны из их молока. Молочные ванны принимала и царица Клеопатра.

Поскольку благоприятное для здоровой кожи значение pH составляет 5—6, то и кремы должны иметь слабокислую реакцию. Стабильные эмульсии с pH=5 можно получить лишь при использовании неионогенных



Кремы для ухода за кожей.

(т. е. не имеющих заряженной функциональной группы) эмульгаторов. В качестве таких эмульгаторов в состав кремов вводят производные этиленгликоля $CH_2OH—CH_2OH$, спиртов, кислот, алкилфенолов, а также продукты конденсации многоатомных спиртов и жирных кислот, например лауриновой и олеиновой.

Конечно, «фабрикам красоты» состязаться с объёмом производства, скажем, серной кислоты не приходится. Но люди во что бы то ни стало хотят быть красивыми, и потому тысячи исследовательских лабораторий по всему миру продолжают совершенствовать «арсенал Мойдодыра».

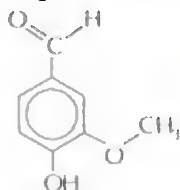
О, ЭТИ ВОЛШЕБНЫЕ АРОМАТЫ!

АМБРА, ЛАДАН, МУСКУС...

Окружающий нас мир —- настоящий океан запахов. Ориентироваться в этом океане нам помогает умение различать запахи — обоняние. Именно оно позволяет составить представление о том или ином веществе без непосредственного контакта с ним, т. е. не видя, не трогая, не пробуя его на вкус. Запахи влияют на наше настроение. Например, тонкий, нежный аромат невольно настраивает на положительные эмоции. Многое из того, чем мы пользуемся в повседневной жизни: духи и одеколоны, кремы и лосьоны, мыло и стиральные порошки — имеет приятный запах. О целебных свойствах душистых веществ известно с незапамятных времён. Сложилась целая наука о лечении запахами — ароматерапия. Замечено, в частности, что запах мирта,



Сбор древесного сока для изготовления бальзама. Миниатюра из «Книги о простейших лечебных средствах» Платтеария Маттеуса. Франция. Середина XV в.



Ванилин.

лимона, мяты оказывает тонизирующее действие на нервную систему, аромат розы, жасмина, лаванды — успокаивающее.

В Древнем Египте широко применялись такие душистые вещества животного происхождения, как мускус, амбра, цибет. Некоторым благовониям, например ладану, приписывался особый мистический и ритуальный смысл. Их использовали при отправлении религиозных обрядов. Душистые вещества входили в состав бальзамирующих смесей. В Японии более 2 тыс. лет назад производили аромат-



ные смолы, умели получать мятное масло и даже выделять из него ментол. Благовония, душистые настои, бальзамы и мази широко применялись в Древней Греции и Риме, но с упадком Римской империи парфюмерия (от *лат.* perfumare — «окуривать») была практически забыта.

Несколько столетий спустя благовония снова вошли в моду, причём по весьма прозаической причине: в то время считалось, что частые омовения тела вредны для здоровья. Так, например, известно, что король Франции Людовик XIV за 78 прожитых лет мылся всего... четыре раза. Неизбежный при таком отношении к личной гигиене запах пытались заглушить с помощью ароматических веществ. Уже в Средние века пользовались одеколоном «Шипр». Своё название (Chypre) он получил, по-видимому, от острова Кипр (Cyprus), на котором



Сбор розовых лепестков для парфюмерной промышленности.

росло много различных эфирно-масличных культур.

На Руси в качестве благовоний долгое время использовали сушёные травы и цветы, древесную смолу, в некоторых лесистых районах умели получать кедровое и пихтовое масло. Благодаря торговле с Византией, а затем — со странами Западной Европы этот список ароматных снадобий значительно расширился.

Вплоть до XIX в. единственным источником душистых веществ были продукты природного происхождения. С развитием органической химии стало возможным разделить при-

родные ароматические вещества на компоненты и установить их строение. Благодаря этому во второй половине XIX в. были впервые синтезированы ванилин, 2-фенилэтанол (компонент розового масла), индол. В Европе возникло промышленное производство душистых веществ и парфюмерно-косметических изделий.

Не хотела отставать и Россия. В 1843 г. в Москве была основана фабрика Товарищества Ралле (ныне фабрика «Свобода»), в 1860 г. — Петербургская технохимическая лаборатория (ныне фабрика «Северное сияние»), в 1864 г. открылись московские фабрики Остроумова (ныне «Рассвет») и Товарищества Брокар (ныне «Новая заря»). Первое время все они работали на привозном сырье. Промышленное производство душистых веществ было начато в СССР в 1925—1927 гг. В конце XX в. крупнейший в России Калужский комбинат синтетических душистых веществ производит более 150 наименований — около 6 тыс. тонн продукции в год.

А мировой выпуск душистых веществ достигает 100 тыс. тонн в год (свыше 500 наименований). Ведущие зарубежные производители в этой области — США, Швейцария, Нидерланды, Япония.

КАК ХИМИКИ РАБОТАЮТ С ЗАПАХАМИ

Все душистые вещества делят на натуральные и синтетические. Натуральные получают из смесей природного происхождения, не подвергая их химическим превращениям. Основные способы выделения душистых веществ из природного сырья — отгонка с паром, экстракция, прессование. Наиболее распространена отгонка с паром: через сырьевую массу пропускают водяной пар, затем

смесь паров эфирного масла и воды конденсируют и отделяют масло. При выделении душистых компонентов экстракцией сырьё обрабатывают летучими растворителями (например, бензолом), а затем отгоняют его из полученного

экстракта. Прессованием цедры (верхнего слоя цитрусовой корки, богатого *эфирными маслами)* получают масла цитрусовых. Из природных ароматических веществ сейчас чаще всего используются эфирные масла, мускус и амбра.

Если сжать кожицу мандарина и направить выдавливаемую ароматную струйку на пламя, можно увидеть яркую вспышку — это горят эфирные масла. Основными компонентами многих эфирных масел являются терпены с общей формулой $(C_5H_8)_n$ и их производные — терпеноиды. Эфирные масла — смеси сложного состава. Так, розовое масло содержит более 200 различных соединений, среди которых преобладают 2-фенилэтанол и производное терпена цитра-ля — цитронеллол (3,7-диметил-6-октен-1 -ол), имеющие запах розы.

Натуральный мускус — продукт, вырабатываемый из желёз самца оленя кабарги. Активным компонентом этого вещества, обусловливающим его запах, является мускон (3-метилциклопентадеканон-1).

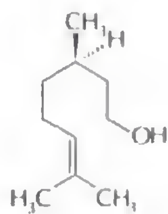
Амбра — воскообразное вещество, образующееся в пищеварительном тракте кашалотов. Основные компоненты амбры (до 70 %) — нелетучие политерпеновые соединения (амбреин, эпикопростанол), служат фиксаторами запаха, поскольку удерживают летучие душистые вещества в растворе, замедляя их испарение из ароматической смеси. Запах амбры



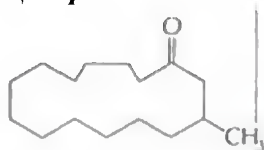
Производство спиртов и эссенций. Товарищество высшей парфюмерии А. Ралле и К°. Москва. Начало XX в.



Реклама одеколона Товарищества Брокар.



Цитронеллол.

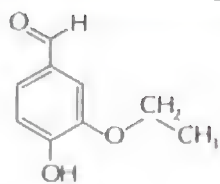


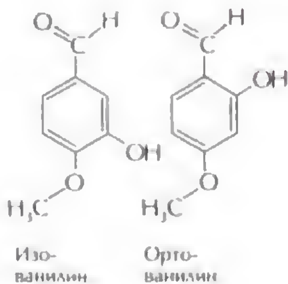
Мускон.

*Эфирные масла — жидкие смеси летучих органических веществ, вырабатываемых растениями и обусловливающих их запах.



Мешалка для эфирных масел.





обусловлен присутствием летучих соединений (менее 0,3%) — продуктов окисления амбреина.

Получение природных ароматических веществ — весьма дорогостоящий и трудоёмкий процесс. Например, чтобы выделить 1 кг розового масла, необходимо переработать около 3 т лепестков розы,

а для выработки 1 кг мускуса — уничтожить приблизительно 30 тыс. животных. Поэтому современная парфюмерная промышленность базируется на синтетическом сырье. Синтетические душистые вещества получают химическими методами как из промышленного, так и из природного сырья. К 2000 г. налажено производство аналогов практически всех натуральных душистых веществ, а также благовоний, которые в природе не встречаются.

Душистые вещества относятся к различным классам органических соединений. До сих пор не удалось установить чёткую взаимосвязь между молекулярным строением вещества и его запахом. Выявлены лишь некоторые закономерности.

Любопытно, что у душистых веществ с линейной углеродной цепочкой (спиртов, альдегидов), как правило, менее выраженный запах, чем у их гомологов с разветвлённой цепью. При этом приятный аромат присущ соединениям, у которых более 6 углеродных атомов в цепи. А превышение определённого количества атомов углерода в молекуле ведёт к ослаблению и исчезновению запаха.

Альдегиды обладают запахом, схожим с запахом соответствующих спиртов, но более интенсивным. У соединений с разветвлённой цепью из 7—12 углеродных атомов — жирный запах с лимонным или апельсиновым



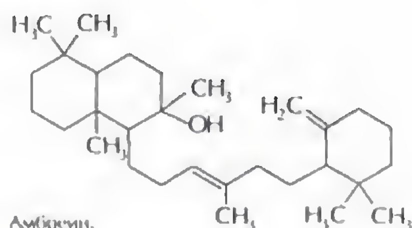
Погрузка лаванды.

оттенком. По мере удлинения углеродной цепи до 14 атомов в запахе альдегидов появляется цветочная нота. Фруктово-цветочным или фруктовым запахом обладают и сложные эфиры.

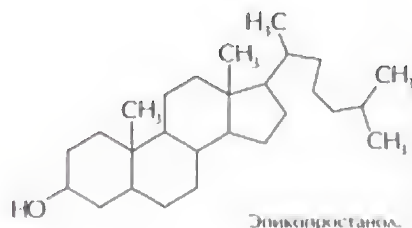
На запах ароматических альдегидов большое влияние оказывают положение и природа заместителя в ароматическом кольце. Например, ванилаль (4-гидрокси-3-этоксибен-зальдегид) имеет запах в 2—2,5 раза сильнее, чем ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид), а 3,4-диметоксибензальдегид — в 16 раз.

Существенно влияют на силу и характер запахов различные формы изомерии. Так, у изоментола, неоментола и неоизоментола мятный запах выражен слабее и присутствует оттенок камфоры.

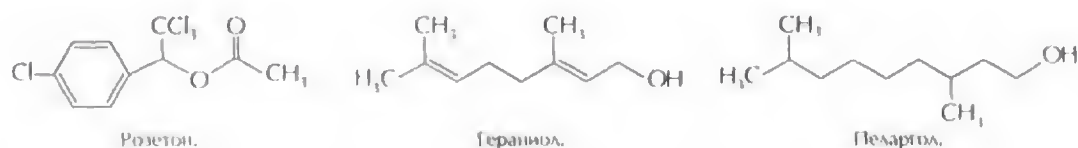
Запах душистых веществ иногда зависит от их концентрации. Например, индол в концентрированном виде имеет отталкивающий запах, тогда



Амбреин.



Эпикопростанол.



как его сильно разбавленные растворы обладают ароматом жасмина.

Известно множество примеров, когда вещества различного молекулярного строения обладают сходным запахом. Бензальдегид, нитробензол и бензонитрил пахнут горьким миндалём. Розетон, фенилэтанол, гераниол и пеларгол имеют аромат розы, но различаются по химическому строению.

Ароматы природных душистых веществ тоже преподносят немало сюрпризов. Так, например, эфирное масло, получаемое из фиалки душистой, пахнет вовсе не фиалкой, а... свежим огурцом. Фиалковый запах имеет масло так называемого фиалкового корня, который на самом деле является корневищем ириса. Ну а цветы ириса в зависимости от сорта могут пахнуть **ландышем** или даже... шоколадом.

КОМПОЗИТОРЫ... ДУХОВ

Душистые вещества применяются, как правило, в виде сложных смесей. Их созданием занимаются специалисты-парфюмеры, так называемые композиторы.

В состав современных парфюмерных изделий помимо природных и синтетических душистых веществ входят фиксаторы запаха, этиловый спирт, вода, смолы, экстракты, бальзамы и красители. По содержанию душистых веществ и спирта парфюмерная продукция делится на духи (20— 50% душистых веществ, остальное -спирт), одеколон (2—8% душистых веществ, до 80 % спирта, остальное -вода), туалетную воду (1 — 1,5% душистых веществ, 59—68% спирта, остальное — вода).



Самым стойким запахом и, соответственно, более высокой ценой, обладают духи. В старину они ценились на вес золота.

Удивительно, что запах духов можно усилить с помощью обыкновенного... нафталина! Достаточно добавить во флакончик два-три кристаллика этого вещества. Однако прежде чем экспериментировать на пузырьке любимых маминых духов, всё же сначала попробуйте на нескольких капельках жидкости, как присутствие нового ингредиента отразится на запахе парфюмерной композиции.

ПРИЛОЖЕНИЕ
УКАЗАТЕЛЬ ТЕРМИНОВ

А

Б

В

Г

Д

Ж

З

К

Л

М

Н

О

П

Р

С

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

Ш-Щ

Э

Я

СОВЕТУЕМ ПРОЧИТАТЬ

Алексинский В. П. Занимательные опыты по химии. Книга для учителя. — М.: Химия, 1995.
Балуева Г. А, Осокина Д. Н. Все мы дома химики. — М.: Химия, 1979.
Венецкий С. И. О редких и рассеянных. Рассказы о металлах. — М.: Металлургия, 1987.
Гофман К. Можно ли сделать золото? Мошенники, обманщики и учёные в истории химических элементов. — Л.: Химия, 1987.
Гроссе Э., Вайсмантель X. Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты. — Л.: Химия, 1987.
Гудман М, Морхауз Ф. Органические молекулы в действии. — М.: Мир, 1977.
Леенсон И. А. Почему и как идут химические реакции. — М.: Мирос, 1995.
Леенсон И. А Хочу всё знать. Занимательная химия: В 2 ч. — М.: Дрофа, 1996.
Леенсон И. А Школьникам для развития интеллекта. Занимательная химия. — М.: Росмэн, 1999.
Лисичкин Г. В., Бетанели В. И. Химики изобретают. — М: Просвещение, 1990.
Ольгин О. Опыты без взрывов. — М.: Химия, 1995.
Ольгин О. Чудеса на выбор: забавная химия для детей. — М.: Детская литература, 1997.
Полищук В. Р. Бутлеровский рецепт. — М.: Советская Россия, 1984.
Полищук В. Р. Как исследуют вещества. — М.: Наука, 1989.
Полищук В. Р. Теорема Каблукова. — М.: Знание, 1983.
Полищук В. Р. Чувство вещества. — М.: Знание, 1981. *Соловьёв Ю. Н.* История химии. Развитие химии с древнейших времён до конца XIX века: Пособие для учителей. — М.: Просвещение, 1983.
Соловьёв Ю. Н., Трифонов Д. П., Шамин А. Н. История химии. Развитие основных направлений современной химии. Книга для учителя. — М.: Просвещение, 1984.
Степин Б. Д., Аликберова Л. Ю. Книга по химии для домашнего чтения. — М.: Химия, 1995.
Титова И. М. Вещества и материалы в руках художника: Пособие для учителей химии. — М.: Мирос, 1994.
Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы. — М.: Просвещение, 1980.
Шульпин Г.Б. Мир необычных молекул. — М.: Наука, 1986.
Шульпин Г. Б. Химия для всех. — М.: Знание, 1987.
Шульпин Г.Б. Эта увлекательная химия. — М: Химия, 1984.
Энциклопедический словарь юного химика. — М.: Педагогика, 1999.
Энциклопедия школьника. Неорганическая химия. — М.: Советская энциклопедия, 1975.
Эткинс П. Молекулы. — М.: Мир, 1991.